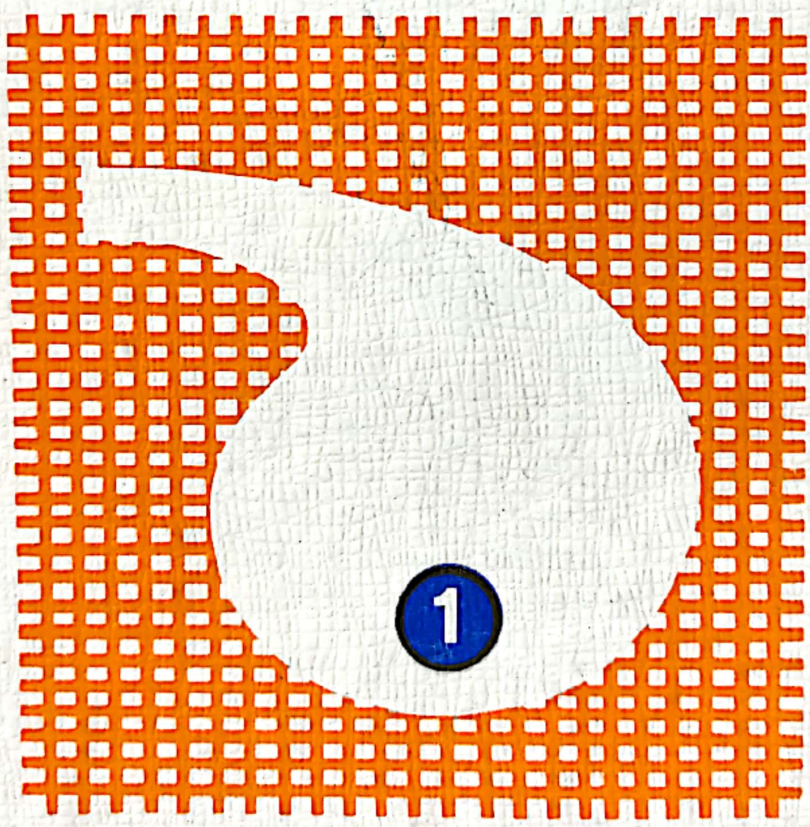
Maria Rusanovschi · Adelaida Dragnea

ANALIZA CHIMICĂ TEXTILĂ



Scanned with OKEN Scanner

Ing. Maria Rusanovschi ● Chim. Adelaida Simona Dragnea

ANALIZA CHIMICĂ TEXTILĂ

Volumul I

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚA

Analiza chimică a materialelor textile constituie un mijloc informațional de mare perspectivă pentru stabilirea calității materiilor prime, semifabricatelor și produselor finite, punînd la dispoziția specialiștilor din industria textilă metode de măsurare, control și verificare, care stabilesc relații exacte între rezultatele măsurătorilor și performanțele proceselor tehnologice.

Analiza chimică textilă, ca activitate care se desfășoară în laboratoarele din întreprinderi, în institute de cercetări și învățămînt, în oficiile de control a calității produselor, a devenit o necesitate pentru rezolvarea problemelor de calitate.

Prezenta lucrare cuprinde cuceririle noi ale tehnicii de măsurare, constituind astfel un instrument deosebit de valoros pentru ridicarea activității din laboratoarele chimice textile la înălțimea muncii de creație.

În capitolul I se prezintă analiza chimică în relație cu măsurarea, verificarea și controlul calității materialelor textile corelate cu particularitățile fibrelor textile și cu acțiunea agenților externi influenți. Prelucrarea statistică a rezultatelor obținute prin analiza chimică cît și aprecierea metodelor de analiză încheie acest capitol. Capitolul II — prezintă metodica de cunoaștere a structurii elementare moleculare și supramoleculare a fibrelor textile și respectiv a compoziției acestora, iar în capitolul III sînt redate metodele de identificare și separare calitativă a fibrelor textile prin teste de solubilitate, metode radiometrice, cromatografice, spectroscopice și polarografice. Capitolul IV — se referă la măsurarea modificărilor structurale ale fibrelor textile pe parcursul prelucrării tehnologice și utilizarea masei moleculare și a testelor de solubilitate ca indici de calitate, ca parametri de control industrial.

Volumul II — orientează specialiștii în tehnica măsurării parametrilor calitativi ai materiilor prime textile necesari pentru estimarea corectă a caracteristicilor fizice și chimice, problemă de mare

Scanned with OKEN Scanner

perspectivă ce va asigura o bază de lucru echitabilă în sistemul marketing al acestora. Se prezintă metode de măsurare, control și verificare a parametrilor calitativi și a compoziției amestecurilor binare și ternare de fibre, care constituie indicatori tehnico-economici importanți în stabilirea calității acestora. S-a acordat ponderea cuvenită controlului materialelor textile în procesul prelucrării în special metodele de evaluare a eficacității finisării superioare a produselor textile, pe baza cunoașterii integrității structurale și purității chimice a fibrelor.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Capitolul I. **Consideraţii generale** 9

1. Analiza chimică în relaţie cu măsurarea, verificarea şi controlul calităţii materialelor textile 9
2. Metode fizice utilizate în analiza chimică textilă 11
3. Prelucrarea statistică a rezultatelor obţinute prin analiza chimică . 14
   3.1. Aprecierea metodelor 24

Capitolul II. **Analize chimice pentru cercetarea compoziţiei fibrelor textile** 32

1. Determinarea compoziţiei elementare a fibrelor textile 36
2. Determinarea compoziţiei fibrelor naturale vegetale 59
3. Determinarea compoziţiei fibrelor naturale proteice 92
4. Determinarea compoziţiei fibrelor naturale minerale 138

Capitolul III. **Identificarea şi separarea calitativă a fibrelor textile** . . . 147

1. Metode generale preliminarii 147
   1.1. Proba de ardere 148
   1.2. Determinarea greutăţii specifice 148
   1.3. Determinarea punctului de topire şi analiza comportării fibrelor la temperaturi înalte 151
   1.4. Analize optice. Procedeul Kofler 152
   1.5. Aspectul la microscopul optic 153
   1.6. Identificarea microscopică prin reacţia „frotté“ 166
2. Metode chimice şi coloristice 166
   2.1. Distilarea uscată 166
   2.2. Identificarea heteroatomilor 168
   2.3. Proba de solubilizare 173
   2.4. Tabele de solubilitate — tip de diferenţiere a fibrelor textile . 176
   2.5. Metode coloristice 184
3. Metode fizice 188
   3.1. Identificarea fibrelor prin spectroscopie în infraroşu 188
   3.2. Identificarea fibrelor prin cromatografie şi electroforeză . . . 204
   3.3. Identificarea fibrelor prin metoda trasorilor radioactivi combinată cu analiza prin activare 207
4. Metode calitative specifice de diferenţiere a tipurilor de fibre . . 213

Capitolul IV. **Măsurarea modificărilor structurale ale fibrelor textile pe parcursul prelucrării tehnologice** 239

Scanned with OKEN Scanner

1. Tehnica măsurării degradării fibrelor celulozice 240
1.1. Metode microscopice 242
1.2. Metode chimice 245
1.3. Metode viscozimetrice pentru determinarea gradului mediu de polimerizare 250
2. Tehnica măsurării degradării fibrelor de lînă 269
2.1. Metode microscopice 271
2.2. Metode chimice 273
2.2.1. Determinarea cistinei şi cisteinei 282
2.2.2. Determinarea acidului cisteic 284
2.2.3. Determinarea spectrofotometrică a conţinutului de tirozină 286
2.2.4. Determinarea conţinutului de triptofan 288
2.2.5. Determinarea lantioninei 289
2.2.6. Teste de solubilitate 291
3. Tehnica măsurării degradării fibrelor de mătase 297
3.1. Metode microscopice 297
3.2. Metode chimice 298
3.3. Metode viscozimetrice 298
3.4. Teste de solubilitate 302
4. Tehnica măsurării degradării fibrelor din polimeri sintetici . . . 303
4.1. Metode fizico-mecanice 305
4.2. Metode microscopice 305
4.3. Metode chimice 309
4.4. Metode tinctoriale 312
4.5. Metode pentru determinarea gradului mediu de polimerizare . 313
5. Utilizarea masei moleculare ca indice de calitate 322
5.1. Evaluarea vitezei de degradare chimică 323
5.2. Evaluarea stării de degradare chimică a unui produs textil . . 323
5.3. Evaluarea practică a duratei de uzură a materialelor textile . 326
5.4. Masa moleculară — indice de calitate 327
Bibliografie 329

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

CONSIDERAŢII GENERALE

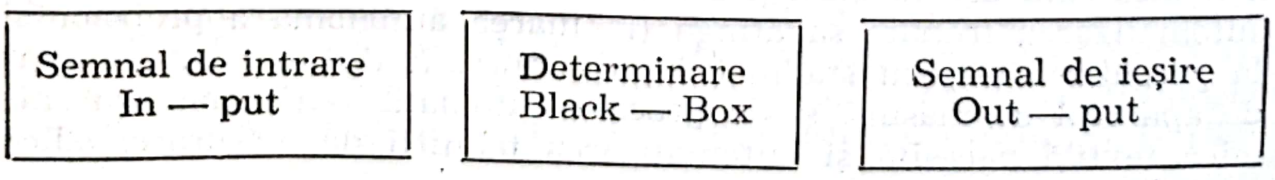
1. Analiza chimică — în relaţie cu măsurarea, verificarea şi controlul calităţii materialelor textile

Analiza chimică textilă cuprinde ansamblul tuturor metodelor de analiză necesare pentru stabilirea compoziţiei calitative şi cantitative, a proprietăţilor şi caracteristicilor materialelor fibroase.

Chimia analitică, ca ştiinţă de sine stătătoare, se ocupă cu studiul teoretic al procedeelor utilizate de analiza chimică şi are ca obiect studiul structurii proprietăţilor substanţelor care stau la baza elaborării şi aplicării metodelor de analiză chimică.

În laboratoarele de analiză chimică din industriile cu diferite profile, pornindu-se de la noţiuni cunoscute şi utilizîndu-se un material mai mult sau mai puţin complicat se face o „analiză chimică" pentru a cunoaşte atît calitativ cît şi cantitativ elementele (sau combinaţiile lor) ce alcătuiesc materialul supus cercetării. Chimia analitică prin intermediul analizei chimice îşi găseşte o largă utilitate în măsurarea parametrilor calitativi a caracteristicilor produselor textile cît şi a proceselor tehnologice. Analiza chimică în industria textilă începe cu determinarea caracteristicilor materiilor prime în vederea stabilirii comportării în procesul prelucrării lor şi continuă pînă la stabilirea valorii de utilizare a produsului finit. Procesul general analitic aplicat la materialele textile poate fi împărţit în trei etape: luarea şi pregătirea probei pentru analiză, analiza propriu-zisă şi interpretarea rezultatelor.

În termeni de automatizare există următoarea schemă bloc a procesului analitic:



Scanned with OKEN Scanner

Pentru a alege cu discernămînt tehnica cea mai indicată în analiza chimică textilă se impune o cunoaştere foarte bună a chimiei, fizicii, matematicii şi a unor serii de noţiuni de electronică şi de automatizare. De asemenea, chimistul analist trebuie să posede cunoştinţe elementare în tehnica utilizării calculatoarelor electronice.

Analiza chimică constituie un factor important în acţiunea de identificare a materialelor textile, în măsurarea, verificarea şi controlul indicatorilor de calitate ai materiilor prime şi produselor finite, în sfera de circulaţie a mărfurilor textile, în cercetarea ştiinţifică şi în expertizele merceologice din domeniul textilelor.

Controlul chimico-analitic al textilelor (pe parcursul prelucrării lor) joacă un rol important în obţinerea unei producţii cu calităţile dorite. Una din cerinţele unui laborator analitic modern este de a executa un număr cît mai mare de măsurători într-un timp scurt şi cu maximum de exactitate şi reproductibilitate. Fiecare din aceste măsurători începe cu luarea probei care trebuie efectuată într-un curent derivat din fluxul principal al produselor, deoarece în majoritatea cazurilor materialul supus măsurării trebuie mai întîi să corespundă unei anumite stări fizice.

Ajunge produsul real la măsurare? Cu cîtă întîrziere? Acestea sînt probleme grele şi constituie primul izvor de informaţii sistematic false, care duc la greşeli în tehnica de măsurare. Este important să se determine concentraţia produselor care acţionează temporar asupra fibrelor textile, să se facă o evaluare corectă a componentelor care alcătuiesc amestecurile de fibre. Pentru siguranţa informaţiilor nu poate fi ocolit controlul şi pe baza controlului o corecţie a măsurării ca şi un re-control.

Deoarece automatizarea conducerii proceselor tehnologice are sens atunci cînd şi producerea de informaţii este autonomă, se cere ca şi controlul şi corectarea producerii de informaţii să aibă loc autonom, astfel încît obţinerea datelor cu ajutorul tehnicii de măsurare să atingă un stadiu de automatizare mai înalt decît automatizarea procesului tehnologic. În baza acestei concluzii este necesar să se examineze dacă tehnica de măsurare chimică şi fizică corespunde cerinţelor. Procesul de măsurare în analiza chimică textilă poate decurge în baza aceleiaşi scheme ca şi cea a conducerii procesului, pentru că un proces de măsurare decurge asemănător, mai ales cînd are la bază procese chimice. Trebuie de remarcat că automatizarea trebuie să atingă (la luarea autonomă a probelor şi la pregătirea lor) un stadiu cel puţin tot atît de înalt ca cel atins de aparatul de măsură şi de proces. Automatizarea în analiza chimică textilă necesită şi automatizarea tehnicii de măsurare, adică

Scanned with OKEN Scanner

autocontrolul, autoetalonarea aparatelor de măsură și valorificarea critică a datelor.

Odată cu creșterea gradului de complexitate al proceselor tehnologice chimice de prelucrare a textilelor și cu creșterea necesităților economice, odată cu scăderea toleranțelor admise pentru parametrii calitativi ai caracteristicilor produselor finite, cresc pretențiile față de conducerea procesului. Pentru aceasta analiza chimică textilă se impune ca o necesitate și este din ce în ce mai mult solicitată și cu cît se dorește mai mult atingerea unei trepte de automatizare parțială sau totală cu atît devin mai stricte condițiile în privința siguranței și corectitudinii informațiilor analitice, care constituie baza automatizării în industrie. Astfel, analiza chimică textilă constituie un sprijin de prim ordin al procesului tehnologic, căruia îi crează condițiile unei desfășurări pe baze științifice a operațiilor sale prin controlul obiectiv al materiilor prime, al semifabricatelor și prin controlul indicatorilor de calitate ai produselor finite. Analiza chimică textilă este necesară în cercetarea științifică pentru optimizarea proceselor de producție, pentru elaborarea de noi procese și tehnologii, de noi produse superioare din punct de vedere calitativ și economic.

2. Metode fizice utilizate în analiza chimică textilă

În analiza chimică textilă se aplică principiul modern ce ține seama de natura proprietăților care se măsoară și deci de relația simplă:

$$P=f(c),$$

care indică dependența existentă între proprietatea fizică și concentrația elementului de determinat.

În ultimii 10 ani metodele fizice de analiză chimică au căpătat o largă dezvoltare în special prin perfecționarea și automatizarea lor. Tendința de automatizare și introducere a autoanalizatoarelor se constată în primul rînd în industria chimică. Prin aplicarea metodelor fizice de cercetare și analiză chimică se obțin rezultate deosebit de importante din punct de vedere științific și practic, datorită rapidității, simplicității și automatizării lor. Cu ajutorul lor se pot stabili cu precizie raporturile care există între structura fibrelor textile și unele proprietăți specifice acestora. De asemenea metodele fizice de analiză chimică fac posibil studiul unor produse care acționează temporar asupra materialelor textile naturale sau chimice cum sînt: apreturi, coloranți, rășini utilizate în finisarea

Scanned with OKEN Scanner

superioară, modificări ale stării fizice și chimice a fibrelor textile pe parcursul prelucrării lor.

Metodele fizice utilizate în analiza chimică textilă sînt:

— metode cromatografice;
— metode spectrofotometrice și colorimetrice;
— spectroscopie de emisie;
— turbidimetrie și nefelometrie;
— refractometrie;
— analize prin fluorescență;
— metode electrochimice;
— metode radiochimice și radiometrice.

Metodele cromatografice au cunoscut în ultimul timp o dezvoltare fără precedent. Analiza complexă a fibrelor proteice, a modificărilor compoziției în timpul prelucrării tehnologice se datorește în mare măsură aportului adus de cromatografie. Dintre metodele cromatografice folosite în prezent, cromatografia în fază gazoasă a cunoscut dezvoltarea cea mai prodigioasă atît datorită simplității metodei, cît și datorită automatizării rapide și complexe a aparaturii specifice ei. Ea a pătruns în ultimul deceniu cu succes deplin în laboratoarele de cercetare, de control al fabricației, cît și în controlul și conducerea automată a proceselor tehnologice.

Metodele cromatografice se clasifică astfel:

— după natura fazei mobile;
— după modul de parcurgere a coloanei;
— după regimul de temperatură.

Analiza spectrochimică în diversele sale variante, datorită sensibilității, selectivității și preciziei pe care o prezintă, este o metodă utilizabilă în cele mai diferite domenii și procese chimice.

În principiu, analiza spectrală constă în măsurarea unei anumite lungimi de undă din spectrul de radiații emise de un element sau o substanță chimică (analiza calitativă) precum și a intensității acesteia dată de concentrația substanței respective (analiza cantitativă).

— Spectroscopia de absorbție atomică este o metodă pentru determinarea concentrației unui element într-o probă, prin măsurarea absorbției radiației în vaporii atomici produși de probă la o lungime de undă specifică și caracteristică elementului de studiat.

Spectroscopia de absorbție atomică prezintă următoarele avantaje:

1) specificitate;

2) limită joasă de detecție pentru multe elemente ceea ce este important pentru analizele cu soluții diluate, pentru a micșora interferențele;

Scanned with OKEN Scanner

3) determinarea mai multor elemente într-o probă de soluție;
4) lipsa unor pierderi de timp (d.e. în cazul în care se cere stabilirea coloraţiei sau uscarea precipitatelor);
5) livrarea de date în formă directă.

În general, această metodă asigură obținerea unei informații în timp util, fără a se folosi decît un mic volum de muncă. Prin simplitate, rapiditate, sensibilitate, precizie și specificitate, spectroscopia de absorbție atomică s-a impus ca o tehnică de lucru indispensabilă laboratoarelor de analize chimice. Datorită faptului că aparatura existentă este din ce în ce mai automatizată, această tehnică va deveni în scurt timp o metodă de lucru obișnuită în laboratoarele chimice din industria textilă începînd cu determinarea compoziției chimice și pînă la stabilirea eficienței tehnologiei de finisare a materialelor textile.

Cu ajutorul metodelor refractometrice se poate determina conținutul de ceruri și grăsimi la lînă, bumbac, in, cînepă prin extracția acestora într-un solvent adecvat, iar apoi în funcție de indicele de refracție al extractului se determină prin calcule sau din nomograme întocmite concentrația componentei cercetate.

Metoda refractometrică poate fi aplicată și la stabilirea cauzelor care produc dungi în materialele țesute și tricotate din fire viscoză și amestecuri de bumbac cu viscoză. Ea constă în determinarea birefringenței firelor cu nuanțe mai închise și mai deschise sau prin scufundarea în lichide cu indici de refracție cunoscuți.

Metodele electrochimice de analiză se bazează pe proprietățile electrochimice ale unui sistem din care face parte substanța (ion sau moleculă) de analizat cu scopul de a culege informațiile necesare caracterizării și dozării cantitative a acesteia. Pentru metodele electrochimice de analiză este caracteristic faptul că semnalul de comandă de ieșire sau ambele semnale sînt de natură electrică. Dintre metodele electrochimice utilizate în analiza chimică textilă se pot menționa:

— potențiometria;
— amperometria;
— conductometria;

Metodele radiometrice și radiochimice s-au dezvoltat mult în ultimul deceniu. Ele se remarcă printr-o mare sensibilitate și prin posibilitatea de determinare rapidă a unui număr apreciabil de elemente. Metodele radiometrice se bazează pe măsurarea intensității radioactivității naturale și a fenomenelor care au loc la interacțiunea radiațiilor nucleare cu materia. Ele sînt în majoritatea metode

Scanned with OKEN Scanner

instrumentale nedistructive, necesitînd doar în unele cazuri o prelucrare mecanică.

Metodele radiometrice și radiochimice utilizate în analiza chimică textilă sînt:

— Metode de analiză bazate pe radioactivitate naturală.

— Metode de analiză bazate pe interacțiunea radiațiilor nucleare cu substanțe de analizat.

— Metode de analiză bazate pe producerea reacțiilor nucleare.

— Analiza prin activare.

— Diluția izotopică.

— Titrarea radiometrică.

Aceste metode se utilizează la determinarea potasiului din fibrele de sticlă și azbest, la identificarea fibrelor, determinarea aminoacizilor din fibrele proteice, determinarea sulfului din viscoză și a conținutului de cenușă.

3. Prelucrarea statistică a rezultatelor obținute prin analiza chimică

Chimistul analist dispune azi de multe metode de analiză chimică astfel încît el trebuie să le selecteze pe cele mai potrivite pentru a putea analiza în condițiile cerute de nevoile practice toate probele de cercetat. Orice selecție impune mai întîi o apreciere, o comparare și verificare a metodelor utilizate în analiza chimică.

Aprecierea metodelor de analize trebuie făcută numai în baza cunoașterii tuturor parametrilor care le caracterizează. Compararea metodelor de analiză se poate face numai între metode comparabile, deci care se referă la aceeași probă de analizat și la același component al probei.

O verificare a unei metode implică cunoașterea bazelor matematice ale statisticii aplicate în analiza chimică, deoarece numai cu ajutorul parametrilor statistici se poate face o verificare corespunzătoare. Alegerea metodei celei mai potrivite se va face după principiul randamentului maxim, obținut la un preț de cost cît mai scăzut și în timp util pentru producție. Deci metoda de analiză trebuie să permită obținerea informației cerute, astfel încît această informație să fie corectă și să poată fi folosită în mod eficace de cei care o solicită. Deci este necesar ca chimistul analist să cunoască modul în care trebuie aplicați parametrii statisici, parametri statistici care caracterizează metodele de analiză chimică cît și veri-

Scanned with OKEN Scanner

ficarea statistică a acestor metode. Prin aplicarea în practică a acestor cunoștințe orice chimist analist va putea selecționa metoda cea mai potrivită pentru analiza unui produs, în funcție de nevoile practice, de posibilitățile laboratorului și de factorii economici.

În practica analizei chimice s-a încetățenit deja o regulă empirică care constă în efectuarea mai multor determinări și să se tragă concluzii asupra mediei valorilor individuale. Este evident că, cu cît se execută mai multe probe, cu atît media obținută reprezintă o cifră mai demnă de încredere. Deci o analiză chimică este în fond o măsurare, adică o operație prin care se urmărește aflarea unei mărimi caracteristice obiectului cercetat, cu ajutorul unui mijloc de măsurare adecvat. În cazul analizei chimice instrumentul de măsurare este tocmai metoda de analiză utilizată. Prin aplicarea metodologiei statisticei matematice chimistul analist poate să rezolve următoarele probleme:

— diferențele între rezultatele obținute la determinări și valoarea adevărată a mărimii măsurate;

— numărul de determinări care trebuie efectuate pentru ca să se obțină o aproximație suficientă a valorii adevărate;

— determinările care pot fi folosite pentru obținerea rezultatului final și determinările care nu pot fi valorificate;

— modul de verificare a tehnicii de măsurare, mîna de lucru a unui chimist.

Neglijarea prelucrării statistice a rezultatelor poate prejudicia în multe cazuri, atît materialul obținut (determinările analitice concrete, în majoritatea cazurilor obținute cu multă muncă și cheltuieli mari), cît și concluziile trase.

Prelucrarea rezultatelor experimentale este obligatorie atît în ce privește controlul analitic cît și în cercetarea științifică.

Din această obligativitate rezultă că fiecare chimist analist trebuie să cunoască modul în care își poate prelucra rezultatele sale experimentale, să cunoască deci baza teoretică a acestei probleme și trebuie să-și prelucreze statistic rezultatele, apoi să le prezinte astfel încît să se poată trage cît mai repede și cît mai clar toate concluziile analizelor sale.

Cunoașterea modului de prelucrare statistică a rezultatelor analizelor chimice permite însă chimistului analist să-și proiecteze și să-și organizeze munca astfel încît, cu efort și cheltuială minimă, cu metode adecvate și verificate statistic, să se obțină rezultate cît mai bune și în timp util pentru producție sau cercetare.

Mediile. Valoarea aproximativă a unei mărimi care urmează să fie măsurată se află făcînd media mai multor determinări indi-

Scanned with OKEN Scanner

viduale. O importanță deosebită o are însă modul în care se obține media mai multor rezultate. Modul de obținere a mediei depinde de tipul de relație care se află între mărimea pe care o va reprezenta media și proprietatea pe care o caracterizează mărimea respectivă.

Cele mai folosite medii sînt:

— media aritmetică

$$\overline{X}=\frac{X_1+X_2+\cdots+X_n}{n},$$

care se folosește de obicei pentru relații liniare.

— media geometrică sau media proporțională (este totdeauna mai mică decît cea aritmetică):

$$\overline{X}_g=\sqrt[n]{X_1\cdot X_2\cdot\ldots\cdot X_n};$$

— media pătratică:

$$\overline{X}_p=\sqrt{\frac{X_1^2+X_2^2+\cdots+X_n^2}{n}}.$$

Dintre aceste medii, în practică se va folosi ceea care reflectă cel mai bine relația dintre mărimea măsurată și proprietatea caracterizată de această mărime. În analiza chimică textilă se folosește cel mai des media aritmetică deoarece concentrația unui component oarecare depinde liniar de masa absolută în care componentul respectiv se află într-o probă dată.

Erorile determinărilor pot fi: erori absolute, erori relative, erori sistematice și erori întîmplătoare.

Eroarea absolută. Indiferent după care metodă se calculează media, în cazul dat, această medie reprezintă cea mai bună aproximare a valorii adevărate. Întrucît nu se poate determina exact valoarea adevărată a mărimii studiate, se admite ca între valoarea adevărată (A) și valoarea aproximativă obținută experimental ($\overline{X}$) există întotdeauna o abatere (ε)

$$\overline{X}-A=\pm\varepsilon.$$

Această diferență este eroarea absolută a valorii aproximative sau eroare absolută a mediei și se mai poate scrie:

$$A=\overline{X}\pm\varepsilon.$$

Scanned with OKEN Scanner

În majoritatea cazurilor se cunoaşte eroarea absolută limită (Δ) care este limita superioară a erorii absolute, limită care depinde în general de instrumentul de măsurat. În practică, rezultatele trebuie astfel scrise încît ele să reflecte exactitatea şi precizia cu care au fost determinate. Aceasta înseamnă că ultima cifră semnificativă trebuie să fie aceea care reflectă precizia măsurătorii. Practic, se consideră că unitatea ultimei cifre este egală cu 2Δ.

Eroarea relativă. În practică se dau rezultatele analizelor astfel încît să nu existe dubii asupra preciziei măsurătorilor efectuate. Eroarea absolută ε nu caracterizează întotdeauna în mod satisfăcător precizia măsurătorii. Este necesar să se compare eroarea absolută cu mărimea măsurată, să se determine eroarea relativă (ε_r) a mediei $\overline{X}$, adică raportul dintre eroarea absolută a mărimii aproximative $\overline{X}$ şi valoarea $\overline{X}$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\overline{X}}.$$

Eroarea relativă este un număr abstract şi valoarea sa nu depinde de dimensiunile mărimilor măsurate.

În practică se lucrează cu eroarea relativă limită δ, adică cu numărul cel mai mic pe care nu-l poate depăşi eroarea relativă. Eroarea relativă limită a mediei $\overline{X}$ este în fond raportul dintre eroarea absolută limită a mediei $\overline{X}$ şi media $\overline{X}$:

$$\delta = \frac{\Delta}{\overline{X}}$$

Eroarea relativă limită se exprimă adeseori în procente:

$$e^0/_0 = 100 \cdot \delta$$

În mod obişnuit eroarea absolută limită şi eroarea relativă limită se numesc simplu eroare relativă şi eroare absolută, deoarece valorile reale ale erorii absolute şi ale erorii relative nu se întîlnesc decît extrem de rar. În ce priveşte scrierea rezultatelor analitice, este bine să se dea atît eroarea absolută cît şi cea relativă pentru a exclude orice interpretare greşită.

Cu ajutorul erorii relative limită δ se poate calcula numărul de cifre semnificative pe care trebuie să-l conţină un rezultat. Notînd cu Z valoarea primei cifre semnificative ($Z=1—9$) a unui număr care conţine 4 cifre semnificative, se poate scrie relaţia între δ şi numărul de cifre semnificative.

$$\delta \leqslant \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{Z \cdot 10^{q-1}},$$

409.946

BIBLIOTECA ... „GH. ASACHI" IAŞI

Scanned with OKEN Scanner

unde $Z \cdot 10^{q-1}$ este tocmai numărul respectiv, scris cu atîtea zerouri după cifra semnificativă, cît este valoarea puterii q—1 și se află la numitor întrucît este eroarea relativă limită, care este mai mică decît 1/2 din unitatea ultimei cifre păstrate.

Numărul de cifre semnificative q care trebuie să fie conținute într-un număr oarecare pentru un δ dat este dat de relația:

$$(Z+1) \cdot \delta \leqslant 10^{-(q-1)}.$$

Erori sistematice. Erori sistematice sînt acele erori a căror sumă (într-un șir de determinări oricît de mare) are o valoare finită: pozitivă sau negativă.

$$\varepsilon_{sist} = \lim \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i.$$

În cazul în care eroarea sistematică este cunoscută, aceasta se elimină prin adăugarea sau scăderea sa din media obținută experimental.

$$\overline{X} = \overline{X}_{exp} \pm \varepsilon_{sist}.$$

Erorile sistematice pot proveni din:

— Erori legate de construcția instrumentelor, de care se poate ține cont la calculul rezultatului final.

— Erori legate de efectuarea experiențelor: d.e. citirea necorectă a biuretei, viteză de picurare prea mare; aceste erori se corectează.

— Erori legate de prelucrarea statistică: provin din necunoașterea suficientă a teoriei și practicii prelucrării rezultatelor experimentale; se pot elimina.

— Erori legate de teorie: d.e. nu se cunoaște exact reacția care stă la baza unui calcul și ca atare se omit sau se includ parametrii importanți. În acest caz, eliminarea erorii este mai dificilă.

— Erori de calcul numeric: se elimină prin verificarea și corectarea calculelor. O evidență exactă a lucrărilor efectuate de chimistul analist duce la eliminarea acestor erori.

— Erori de înregistrare a datelor experimentale: apar mai ales la întabelarea și reprezentarea grafică greșită. Aceste erori se pot înlătura relativ ușor.

În general, toate erorile sistematice pot fi:

— erori sistematice de concepție a metodelor de analiză;

— erori sistematice de execuție.

Ultimele se pot datora aparaturii, reactivilor sau personalului de laborator.

Scanned with OKEN Scanner

În practică este bine să nu se folosească nici o metodă pînă nu s-a verificat dacă rezultatele obținute cu metoda respectivă nu sînt afectate de erori sistematice. Studiul stabilității în timp a rezultatelor date de metodele de analiză este o problemă foarte importantă, încă insuficient abordată și se încadrează în teoria matematică a siguranței de funcționare, bazată tot pe statistica matematică.

Erori întîmplătoare. Erori întîmplătoare (accidentale sau aleatoare) sînt erorile a căror sumă este nulă (pentru un șir de determinări suficient de mare):

$$\varepsilon = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i = 0.$$

Erorile întîmplătoare individuale nu se pot elimina. Ele au o mărime (absolută) cel mult de ordinul preciziei instrumentului de măsurat. Deoarece o măsurare este întotdeauna însoțită de o eroare întîmplătoare, este necesar să se cunoască legile de bază ale fenomenelor întîmplătoare, legi studiate de teoria probabilităților.

Erorile întîmplătoare pot avea valori individuale apropiate sau mult deosebite, iar apariția lor are un caracter aleator. Pentru a caracteriza o variabilă aleatoare este necesar să se cunoască mai întîi ce valori concrete poate lua și cu ce probabilitate poate lua valorile respective. Pentru a putea răspunde la aceste întrebări este necesar ca chimistul analist să-și cunoască unele elemente din teoria probabilităților și din statistica matematică.

În teoria clasică a probabilităților, noțiunea de probabilitate (P) a apariției unui fenomen se definește ca fiind raportul:

$$P = \frac{\text{numărul cazurilor favorabile}}{\text{numărul total de cazuri posibile}}.$$

În această definiție, probabilitatea poate avea valori cuprinse între limitele:

$$0 \leqslant P < 1.$$

Apariția unui fenomen întîmplător se numește eveniment. La cele două limite ale valorilor probabilității teoretic există:

— evenimente certe (sigure) $P=1$;

— evenimente imposibile $P=0$.

Practic se consideră:

— evenimente certe: $0{,}99 \leqslant P \leqslant 1$;

— evenimente imposibile: $0 \leqslant P \leqslant 0{,}001$.

Scanned with OKEN Scanner

La efectuarea unei măsurători, se constată că dintr-un număr mai mare de încercări, unele dau aceeași valoare. În asemenea cazuri, se spune că evenimentul apare cu o oarecare frecvență, iar dintre mai multe evenimente unele au o frecvență mai mare, altele mai mică.

Dacă se notează cu M numărul de apariții ale unui eveniment, cu N numărul de încercări, cu m numărul de cazuri favorabile și cu n numărul de cazuri egal posibile, atunci raportul:

$$\frac{M}{N}=E,$$

este tocmai frecvența relativă a evenimentului.

Funcții de repartiție. În practică s-a constatat că diferitele valori individuale X_i ale unei măsurători sînt mai mult sau mai puțin abătute de la media $\overline{X}$, iar abaterile $X_i=\overline{X}-X_i$ apar cu o anumită regularitate mai mult sau mai puțin frecvent. S-a observat uneori că frecvența de apariție cea mai mare o au valorile apropiate sau egale cu media, iar frecvența cea mai mică o au valorile cele mai îndepărtate de medie. Pentru redarea acestui fenomen, în matematică se folosește noțiunea de repartiție a unei variabile aleatoare, de exemplu a variabilei X_i, definită ca fiind probabilitatea ca X_i să ia valori mai mici decît X, adică:

$$F_{x_i}(X)=P\{X_i<X\},$$

în care P este probabilitatea de apariție a evenimentului X_i, iar X poate lua orice valoare reală.

În analiza chimică se aplică în special repartiția normală, repartiția Student și repartiția Fisher-Snedecor. Celelalte repartiții se aplică mai rar.

Repartiția normală. O variabilă x este normal repartizată dacă densitatea ei de repartiție este de forma:

$$y=f(x)=\frac{h}{\sqrt{\pi}}\cdot e^{-h^2x^2}.$$

Această formulă a fost studiată de Gauss și Laplace. Ipotezele fundamentale care reflectă condițiile măsurătorilor sînt:

— toate șirurile de măsurători ale unei mărimi sînt afectate inevitabil de erori întîmplătoare;

— fiecare din aceste erori poate fi concepută ca fiind compusă dintr-un mare număr de erori elementare;

Scanned with OKEN Scanner

— în fiecare măsurătoare o eroare elementară este tot atît de posibilă cu semnul plus ca și cu semnul minus;

Reprezentînd grafic ecuația se obține curba din figura 1 care este curba probabilităților, curba distribuției normale a frecvențelor sau „curba în clopot a lui Gauss".

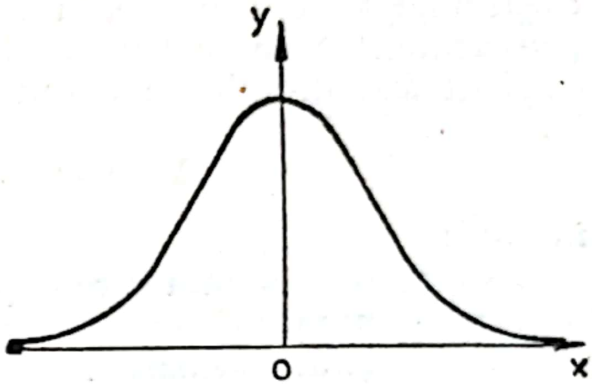


Fig. 1. Curba Gauss.

Din această curbă reiese că în cazul grupurilor mari de determinări, valorile individuale se distribuie în jurul unei medii care caracterizează întregul grup.

Indici de precizie. Indicii de precizie sînt în legătură directă cu precizia măsurătorilor, dintre acestea menționăm abaterea standard și dispersia.

Abaterea standard (σ), numită și abaterea medie pătratică sau eroarea medie pătratică (deviație standard), precum și eroare medie pătratică a unei determinări individuale este dată de relația:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n}};$$

Eroarea medie pătratică, este un indicator de precizie foarte sensibil, deoarece arată abaterea rezultatelor individuale de la media unei serii de valori. Valorile σ arată și gradul de omogenitate al grupului de determinări studiate, ca atare, în analiza chimică poate reflecta și faptul dacă eșantionul luat în lucru a fost bine ales sau nu. Cu cît σ este mai mare, cu atît media caracterizează mai puțin grupul de determinări, deoarece abaterea este mai mare.

Pentru a caracteriza dispersia se folosește parametrul numit varianță (sau dispersie) σ^2, care caracterizează împrăștierea determinărilor individuale în jurul mediei $\overline{X}$ și este dată de relația:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n}.$$

Repartiția Student. Chimistul analist efectuează un număr limitat de probe din care trebuie să tragă concluzii asupra compoziției probei analizate, deci selectează dintr-un ansamblu infinit de probe, un grup restrîns de probe, cu ajutorul cărora va caracteriza an-

Scanned with OKEN Scanner

samblul infinit. În asemenea cazuri, cînd aprecierea valorii adevărate a unei mărimi măsurate se face printr-o medie obținută dintr-un număr redus de determinări, se vorbește despre o selecție redusă, iar media astfel obținută se numește media de selecție. N. S. Gosset (care a scris sub pseudonimul Student) a arătat că în cazul unei selecții reduse, la un număr mic de determinări, frecvențele abaterilor se distribuie după următoarea lege: de distribuție Student sau distribuție t sau funcție de frecvență a variabilei t:

$$Y=f(x)=B_k\cdot\left(1+\frac{t^2}{K}\right)^{-\frac{n}{2}},$$

în care:

B_k este o constantă care depinde de K;

K — numărul gradelor de libertate la obținerea unei medii și are valoarea:

$$K=n-1,$$

în care:

n este numărul de determinări din care se compune o medie $\overline{X}$;

— t este un parametru asemănător lui Z din legea distribuției normale și are valoarea:

$$t=\frac{(\overline{X}-X_i)}{S};$$

— S este un alt parametru, similar lui σ din legea distribuției normale, avînd expresia:

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma\,(\overline{X}-X_i)^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{\Sigma\,(\overline{X}-X_i)^2}{K}}.$$

Criteriul Z. Este necesar ca să se stabilească dacă între o valoare mult abătută X_i și media $\overline{X}$ există o abatere semnificativă (în cazul erorilor sistematice) sau există doar o abatere nesemnificativă (în cazul erorilor întîmplătoare). În tabele se dau valorile parametrului Z pentru probabilitatea P aleasă, cînd se notează Zp, iar din datele experimentale se calculează:

$$Z_{exp}=\frac{|\overline{X}-X_i|}{\sigma}.$$

În cazul în care se cunoaște valoarea adevărată A și se caută să se afle dacă între A și media $\overline{X}$ există sau nu o deosebire semnificativă, se va calcula:

$$Z_{exp}=\frac{|A-\overline{X}|}{\sigma\overline{X}},$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd valorile experimentale cu cele tabelare, se poate obține criteriul de semnificație Z.

În toate cazurile în care $Z_{exp} > Z_p$, valorile X_i vor fi înlăturate de la calculul mediei sau se va spune că între valoarea adevărată A și media $\overline{X}$ există o deosebire semnificativă; deci media X este afectată de o eroare sistematică.

Uneori este mai comod a se folosi așa-numitul nivel de semnificație (Q).

$$Q = 1 - P.$$

Criteriul t. La un număr de evenimente $n < 30$, așa cum este de obicei în cazul analizelor chimice textile, se folosește criteriul de semnificație t din legea de distribuție Student, propus de R. A. Fisher. Astfel, la aprecierea unui rezultat X_i, se stabilește nivelul de semnificație necesar Q, apoi se calculează t experimental (t_{exp}) și se compară cu $t_{Q,\,k}$ din tabele.

Cînd $t_{exp} > t_{Q,\,k}$ se spune că rezultatul este semnificativ și se respinge ca fals. În cazurile cînd $t_{exp} \leqslant t_{Q,\,k}$ rezultatul se acceptă ca statistic corespunzător.

Criteriul F. În practica analitică apar de multe ori probleme de determinarea unui rezultat prin mai multe metode efectuate în același laborator de către același chimist, prin aceeași metodă de către un chimist în două laboratoare, prin aceeași metodă de doi chimiști într-un laborator. În toate aceste cazuri, precum și în multe alte cazuri care se pot ivi în practică, este vorba în fond de același lucru și anume de estimarea valorii adevărate A prin mai multe selecții cînd se obțin mai multe medii de selecție. Întrucît în cazul general aceste medii de selecție nu coincid, se cere să se răspundă dacă ele estimează sau nu estimează aceeași valoare A; cu alte cuvinte trebuie să se stabilească dacă în cadrul unei probabilități P date, mediile de selecție aparțin sau nu aceluiași interval de încredere și deosebirile între ele sînt doar întîmplătoare, deci au un caracter static sau mediile de selecție nu aparțin aceluiași interval de încredere, deci între ele există o deosebire semnificativă și ca atare unele pot fi datorate unor erori sistematice.

Cu ajutorul criteriului de semnificație F, propus de G. W. Snedecor, se pot compara între ele mediile de selecție. Astfel, în cazurile în care $F_{exp} > F_{l-\frac{Q}{2}}$, deosebirea dintre două medii de selecție este semnificativă și se consideră că se datorește unei erori sis-

tematice. Cînd $F_{exp} \leqslant F_t - \frac{Q}{2}$ se consideră că deosebirea este nesemnificativă și ca atare cele două medii de selecție estimează valoarea adevărată A, pentru probabilitatea P dată cu aceeași precizie.

3.1. Aprecierea metodelor

Astăzi, chimistul analist are o mare sarcină și anume aceea de a alege metoda de analiză cea mai potrivită. Alegerea este îngreunată datorită faptului că nu se cunosc în suficientă măsură toți factorii care caracterizează o metodă concretă de analiză și anume reacții, succesiunea operațiilor, timp de lucru, aparatură.

Datorită acestei situații, precum și nevoii de a putea perfecționa mereu metodele de analiză și a le aduce la nivelul exigențelor permise și impuse de dezvoltarea științei și tehnicii este necesar să se cerceteze fiecare parametru care caracterizează metodele de lucru și să se poată stabili o bază științifică pentru selecția celor mai potrivite sau mai bune metode. Numai în acest fel se va putea decide care anume metodă de analiză va fi folosită în continuare și care nu. Aprecierea unei metode de analiză nu este o problemă simplă și nici nu este atît de ușoară, deoarece nu se poate da încă un criteriu bine definit, ci este necesar să se considere mai mulți parametri și numai pe baza ansamblului general oferit de acești parametrii să se decidă în fiecare caz care anume metodă va fi cea mai potrivită. Asemenea parametrii sînt: domeniul cantitativ al metodei (domeniul de lucru și mărimea probei medii), selectivitatea metodei, specificitatea metodei, limita de determinare, sensibilitatea, greutatea execuției, aparatura necesară, timpul de lucru efectiv, rapiditatea, prețul, eroarea (precizia și exactitatea).

Cu toate că nu există încă un criteriu cantitativ pentru analiza metodelor de analiză, parametrii amintiți permit o apreciere corectă a metodelor de analiză, mai ales datorită faptului că unii dintre aceeași parametri pot avea valori bine definite.

În cele ce urmează vom descrie pe scurt acești parametri:

Nivelul de concentrație. Metodele de analiză se pot clasifica în funcție de cantitatea probei inițiale luate în lucru, de cantitatea substanțelor luate pentru o determinare oarecare și de concentrația reactivilor folosiți.

Scanned with OKEN Scanner

După ordinul de mărime al concentrației reactanților (reactivi și substanțe luate într-o determinare) deosebim următoarele tipuri de metode:

— molare: 0,1 M;
— centimolare: $1—9 \cdot 10^{-2}$ M;
— milimolare: $1 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$ M;
— micromolare: $1 \cdot 9 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-4}$ M;
— nanomolare: $1 \cdot 10^{-9}—9 \cdot 10^{-7}$ M.

Domeniile astfel stabilite sînt domeniile de lucru ale metodelor de analiză sau nivelul de concentrație al metodelor.

În funcție de cantitatea de probă inițială luată pentru analiză, metodele de analiză se pot împărți în metode:

— gramice: $\rightarrow$ 0,1 g;
— centigramice: $1—9 \cdot 10^{-2}$ g;
— miligramice: $1—9 \cdot 10^{-3}$ g;
— microgramice: $1 \cdot 10^{-6}—9 \cdot 10^{-4}$ g;
— nanogramice: $1 \cdot 10^{-9}—9 \cdot 10^{-7}$ g;
— picogramice: $1 \cdot 10^{-12}—9 \cdot 10^{-8}$ g.

Aceste domenii determină ceea ce se numește mărimea probei medii.

Între domeniul de lucru și mărimea probei medii există o legătură strînsă, deoarece ele se condiționează reciproc prin intermediul așa-numitului „conținut relativ“ al substanțelor care compun proba medie dată. Într-o probă medie oarecare, diferiții săi componenți se pot afla sub formă de:

— componenți principali: 10—100%;
— componenți secundari: 0,01—10%;
— urme: <0,01%.

Selectivitate și specificitate. O metodă analitică se va caracteriza ca selectivă cînd permite determinarea componentului dintr-o probă fără deranjamente din partea componenților însoțitori.

O metodă de analiză este specifică, atunci cînd permite determinarea unui component dintr-o probă fără nici un deranjament din partea unui mare număr de alți componenți care pot fi prezenți. Deci specificitatea este o selectivitate avansată. Deranjamentul produs de componenții a căror determinare nu se urmărește se numește „interferență“.

Într-o metodă de analiză, diferitele specii chimice pot deranja mai ales prin:

— blocarea sistemului de reacție;
— codeterminarea speciilor străine;

Scanned with OKEN Scanner

— deranjări prin proporții.
— deranjări prin concentrații;

Gradul de selectivitate x al unei metode în prezența unei specii deranjatoare se poate defini ca fiind raportul dintre limitele de deranjare C_1 și concentrația speciei de determinat (C_o):

$$x = \frac{C_i}{C_o}.$$

Cu ajutorul parametrului x se pot aprecia metodele de analiză în privința selectivității lor față de o anumită specie chimică deranjatoare:

$x < 0{,}1$: metodă practic neselectivă;
$0{,}1 \leqslant x < 100$: metodă puțin selectivă;
$100 \leqslant x < 1\,000$: metodă cu selectivitate bună;
$1\,000 \leqslant x < 10\,000$: metodă cu selectivitate foarte bună.

Cînd $x > 10\,000$, se poate spune că specia chimică dată nu are nici o influență asupra metodei studiate, deci metoda este specifică față de respectiva specie deranjatoare.

Limita de determinare. Limita de determinare este concentrația minimă de substanță care poate fi determinată într-o analiză chimică și care poate fi notată C_{x_i} (pentru o singură determinare) și cu $C_{\bar{x}}$ (pentru mai multe determinări). Deoarece limita de determinare depinde de precizia metodei de analiză, ea poate fi definită și cu ajutorul parametrilor statistici t_Q și s sau t_Q și $S_{\bar{x}}$. Astfel, după Gottschalk, limita de recunoaștere se definește prin egalitățile:

$$C_{x_i} = \sqrt{2 \cdot t \cdot s};$$

$$C_{\bar{x}} = \sqrt{2 \cdot t \cdot s_{\bar{x}}}.$$

Sensibilitatea metodei. Pentru aprecierea metodelor de analiză se folosește funcția teoretică de determinare:

$$C_i = f \cdot P_i,$$

de unde:

$$f = \frac{C_i}{P_i}.$$

Valoarea dimensională a funcției f este o mărime care permite o comparare ușoară a metodelor. De exemplu, în titrimetrie, f se exprimă în moli/cm^3, în fotometrie în mg/unitate de extincție. Din formulele de mai sus reiese că toate metodele de analiză se deose-

Scanned with OKEN Scanner

besc între ele — la o concentrație C_i constantă — prin factorii de proporționalitate și valoarea P_i a proprietății măsurate. Deci o metodă de analiză este mai sensibilă cînd factorul său de proporționalitate este mai mic, deoarece în acest fel P_i este mai mare și ca atare erorile relative sînt mai mici. Aprecierea sensibilității metodelor se face în funcție de valoarea concretă a funcției teoretice de determinare astfel:

$f>1$: metode foarte puțin sensibile;
$1 \geqslant f>0{,}5$: metode puțin sensibile;
$0{,}5 \geqslant f>0{,}1$: metode sensibile;
$0{,}1 \geqslant f$: metode foarte sensibile.

Tehnica de lucru. Metodele de analiză se deosebesc între ele prin modul de execuție și pregătire teoretică și practică a executanților. Astfel avem:

— metode foarte ușoare care se execută de laboranți;
— metode ușoare executate de tehnicieni;
— metode grele executate de chimiști;
— metode foarte grele executate de chimiști specializați.

Durata analizei. În ceea ce privește durata analizei trebuie să se facă deosebire între timpul de lucru activ (t_Q) și timpul de așteptare sau timp pasiv (t_p).

În timpul de lucru activ intră timpul necesar operațiilor cerute de metoda de analiză, ca d.e.: luarea probei, cîntărirea, adăugarea reactivilor, filtrări, spălări, măsurarea propriu-zisă, reprezentări grafice.

Se consideră ca timp mort (pasiv), timpul în care se așteaptă terminarea unei operații ca d.e.: uscarea, calcinarea, solubilizarea, încălzirea, răcirea, evaporarea, agitarea.

Durata totală a unei analize se consideră din momentul luării probei și pînă în momentul predării rezultatului.

Cînd se execută o singură probă, durata totală este:

$$t_t = t_Q + t_p,$$

iar cînd se execută n probe paralele, durata este:

$$t_t = n \cdot t_Q + 2t_p.$$

Aprecierea metodelor de analiză în funcție de durată se face considerînd t_t, t_Q și numărul de probe (n) care se pot efectua în 8 ore de lucru. Astfel există:

— metode rapide: $t_t > 10$ min ($n > 30$);
— metode de mică durată: 10 min $< t_t <$ 1 oră ($n = 30$);

Scanned with OKEN Scanner

— metode de mare durată: 1 oră $< t_t < 4$ ore ($n = 2—8$);
— metode de foarte mare durată: $t_t > 4$ ore ($n < 2$).

Prețul analizei. Prețul unei analize constă din suma costurilor parțiale date de: reactivii folosiți, mîna de lucru, timpul de lucru (ore-muncă), amortizarea aparaturii, regia generală, a laboratorului (apă, curent electric, gaze, plata personalului ajutător și de întreținere). Este evident că se tinde spre folosirea metodelor celor mai ieftine în general.

Informația metodei. Orice metodă de analiză chimică constituie un mijloc de a obține o informație despre proba de analizat. Din această cauză, în ultimii ani a început introducerea în analiza chimică a conceptelor teoriei matematice a informației care face parte din teoria generală a ciberneticii. Informația poate fi recepționată, păstrată, transformată, transmisă sau folosită. Prin analiza chimică se obține totdeauna o informație care poate servi în scop productiv sau în cercetare științifică. Dar, pentru a putea folosi cu eficiență maximă informația obținută, este necesar ca această informație să fie caracterizată prin parametrii adecvați. Măsura cantității de informație este eutropia experimentului (eutropia informațională), notată cu H și a cărei expresie este:

$$H(p_1, p_2 \ldots, p_n) = \sum_{i=1}^{n} p_k \log_2 p_k,$$

în care

p_k este probabilitatea de apariție a evenimentului k.

La analizele chimice s-a calculat cantitatea de informație în funcție de media $\overline{X}$ și de eroarea medie pătratică de selecție cu ajutorul expresiei:

$$I = k \cdot \log \frac{\overline{X}}{0{,}7979 \cdot s} \simeq \log \frac{\overline{X}}{0{,}8 \cdot s},$$

Cu ajutorul acestei expresii se poate face o apreciere și o comparare a unor metode de analiză, toate puse la punct pentru determinarea unui component bine definit al unei anumite probe de analizat. Uneori este util a folosi pentru aprecierea și compararea metodelor și prețul unității de informație (notat Q):

$$Q = \frac{C}{I},$$

în care C este prețul total al analizei chimice. Cu ajutorul lui se pot alege apoi metodele care dau cantitatea maximă de informație,

Scanned with OKEN Scanner

la preț scăzut și în timp util, adică se pot alege metodele care vor da eficiența maximă a informației obținute:

$$\eta = \frac{I}{C \cdot t}.$$

Precizia metodei. O metodă de analiză este precisă dacă și numai dacă pe tot domeniul de concentrații sînt satisfăcute inegalitățile:

$$|\overline{X} - X_i| \leqslant t_{Qk} \cdot s \wedge t_{Qk} \cdot s < g \cdot \overline{X}.$$

Se vede că parametrul statistic care reflectă abaterea medie a unui rezultat de la media $\overline{X}$ este s, dar dispersia medie a rezultatelor se apreciază cu ajutorul parametrului statistic s^2. Dacă este necesar să se compare între ele două metode caracterizate de dispersiile s_1^2 și s_2^2, atunci se poate folosi criteriul F, după cum urmează:

$F_{exp} < F_{0,05}$: metodele au aceeași precizie;

$F_{0,05} \leqslant F_{exp} < F_{0,01}$: metoda cu s^2 mai mic este probabil mai precisă decît cea cu s^2 mai mare;

$F_{0,01} \leqslant F_{exp} < F_{0,001}$: metoda cu s^2 mai mic este mai precisă decît cea cu s^2 mai mare;

$F_{0,001} \leqslant F_{exp}$: metoda cu s^2 mai mic este mult mai precisă decît cea cu s^2 mai mare.

Este natural că la selectarea metodei necesare se va alege metoda care asigură precizia impusă de nevoile practice. Dar nu trebuie uitat niciodată că parametrii statistici depind de parametrii chimici care caracterizează metodele de analiză. În cazul metodelor gravimetrice și a celor bazate pe curbe de etalonare, parametrul de care depinde dispersia s^2 este raportul:

$$\frac{\Delta P}{\Delta c} \geqslant 1,$$

în care ΔP este variația de proprietate (masă, extincție) de-a lungul întregului domeniu cantitativ al metodei, iar Δc este variația concentrației de-a lungul aceluiași domeniu.

Exactitatea metodei. O metodă de analiză este exactă dacă și numai dacă pe întreg domeniul de concentrație al metodei este satisfăcută inegalitatea:

$$|A - \overline{X}| \leqslant |\varepsilon|.$$

Exactitatea este cel mai important parametru al unei metode de analiză, deoarece numai o metodă exactă se poate folosi în pro-

Scanned with OKEN Scanner

ducție și în cercetare și numai metodelor exacte li se pot atașa și alți parametrii care să le caracterizeze (precizie, sensibilitate). Deci metodele care nu satisfac inegalitatea de mai sus vor fi apreciate ca fiind inexacte și deci nici nu pot fi luate în considerare la nici un fel de selecție în vederea aplicării în practică.

În metodele gravimetrice și în cazul celor bazate pe curbe de etalonare, parametrii de care depinde exactitatea sînt:

$$\left| \frac{\bar{f} \cdot \bar{P}min}{f \cdot P\,min} \right| \geqslant 1;$$

$$\left| \frac{\bar{f}}{f} \right| \geqslant 1.$$

Se vede că aceste raporturi sînt apropiate de unitate atunci cînd metodele sînt exacte. Deci la selecția metodelor se vor lua în considerare mai ales acele raporturi care sînt cele mai apropiate de unitate.

Verificarea metodelor. Selecția unei metode de analiză impune verificarea metodelor potrivite metodei de analizat, aflate în literatură. În primul rînd trebuie verificați principalii parametrii ai metodelor de analiză: exactitatea și precizia. Condiția necesară și suficientă ca o determinare chimică să fie corectă este ca determinarea să fie exactă și precisă, adică să fie satisfăcute simultan inegalitățile:

$$| c - \bar{c}_i | \leqslant c_\varepsilon;$$

$$| \bar{c}_i - c_{ij} | \leqslant c_{ts} \;\wedge\; a \cdot c_{ts} < \bar{c}_i,$$

în care c este valoarea adevărată a concentrației determinate, $\bar{c}_i$ este media unui șir de determinări cu care se aproximează valoarea adevărată, c_ε este concentrația de substanță determinată, c_{ij} este valoarea unei determinări individuale a concentrației substanței de determinat dintr-un șir de determinări, a este o constantă (care depinde de ε și de instrumentul de măsură), iar c_{ts} este concentrația de substanță determinată ce corespunde abaterii maxime a valorii c_{ij} față de $\bar{c}_i$ și depinde de instrumentul de măsură.

O metodă de analiză se poate folosi numai dacă condițiile date de relațiile de mai sus sînt satisfăcute, deci dacă: reacțiile care stau la baza determinării se petrec astfel încît inegalitățile acestea să aibă loc.

A verifica o metodă de analiză înseamnă deci a compara rezultatele experimentale cu valorile teoretice prevăzute de a fi obți-

Scanned with OKEN Scanner

nute cu metoda dată. Deci, pentru verificare sînt necesare funcțiile practice și cele mai probabile de determinare cît și parametrii statistici. Pe această bază, o metodă de analiză oarecare se poate folosi dacă și numai dacă pe întregul domeniu de concentrații de determinat este satisfăcută inegalitatea:

$$| c - \bar{c}_i | \leqslant t_{kQ} \cdot s_{\bar{c}_i}.$$

respectiv

$$| \psi(\bar{P}_i) - \bar{\psi}(\bar{P}_i) | \leqslant t_{k,Q} \cdot s_{\psi_i}.$$

Aceste condiții arată că, curba cea mai probabilă trebuie să se suprapună, pentru k și Q ales, peste cea teoretică. Aici t este parametrul Student, k numărul gradelor de libertate, iar Q nivelul de semnificație.

Metodele de analiză verificate statistic prin procedeul descris mai sus pot fi apoi comparate între ele. La comparare se va ține cont în primul rînd de exactitatea și de precizia metodelor. La selecția metodelor se va avea în vedere în primul rînd nivelul concentrației al componentului de determinat pentru care se va alege metoda cea mai exactă și mai precisă, ținînd cont și de ceilalți parametrii ai metodelor de analiză, în funcție de nevoile practice și de posibilitățile laboratorului.

În practica de laborator chimistul analist va obține un instrument foarte prețios în alegerea metodei celei mai potrivite, dacă a reușit să se familiarizeze cu modul în care trebuie aplicați parametrii statistici.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

ANALIZE CHIMICE PENTRU CERCETAREA COMPOZIȚIEI FIBRELOR TEXTILE

Fibrele textile naturale și cele obținute prin procedee chimice sînt substanțe polimerice sub formă de complexe de macromolecule care sînt formate dintr-un număr mare de unități structurale (meri).

Polimerul principal al fibrelor naturale vegetale este celuloza, iar al fibrelor naturale animale — proteina, în cazul lînii cheratina și la mătase fibroina.

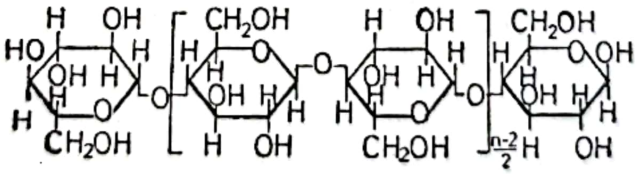
Fibrele din celuloză regenerată obținută prin procedee chimice, au la bază același polimer înalt ca fibrele celulozice naturale și anume — celuloza; fibrele azlon se compun din proteină animală sau vegetală.

Fibrele de polimeri sintetici au la bază diferiți polimeri, care sînt indicați în schema generală.

Schema conformației polimerice a fibrelor textile

1. Fibre naturale

Fibrele vegetale au ca polimer celuloza:



Bumbac Capoc	Fibre monocelulare
Cînepă In Ramie Iută Sisal Manila Coocs	Fibre liberiene policelulare

Scanned with OKEN Scanner

Fibrele animale au ca polimer substanţele proteice

$$H_2N - R_1 - CO - NH - R_2 - CO - NH - R_3 - CO - NH - R_4 \ldots CO - NH - R_4 - COOH.$$

Lîna, părul de capră, de cămilă etc. au la bază cheratina, iar mătasea — fibroina.

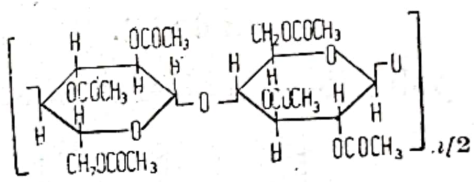
Fibrele minerale: silicaţi de calciu şi magneziu, impurificaţi cu fier.

$$RCaSi_4O_{12} \qquad R{=}Mg \text{ şi } Fe.$$

2. Fibre chimice din polimeri naturali

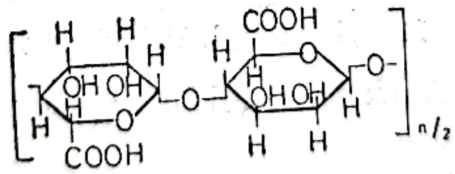
Fibrele viscoză, fibrele polinozice şi fibrele cupro au ca polimer celuloza.

Fibrele acetilcelulozice: celuloză esterificată.



Fibre acetat 2 1/2 (grad de acetilare aproximativ 62,5% CH_3COOH).

Fibre alginice: polimer al acidului alginic.



Fibre azlon: din cazeină, zeină etc. au la bază un polimer proteic:

Vicara, Zicon, Ardil } Zeină, Arachide } Proteine vegetale

Fibrolan, Lanital S, Merinova } Cazeină — proteină animală

Scanned with OKEN Scanner

3. Fibre chimice din polimeri sintetici

Fibre poliamidice: fibre poliamidice 6 : 6

— *Policondensat* obținut din acid adipic și hexametilendiamină:

$$\ldots CONH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO \ldots$$

(nylon, nylsuisse etc.).

— *Fibre poliamidice 6* — policaprolactamă

$$\ldots NH(CH_2)_5CONH(CH_2)_5CONH(CH_2)_5 \ldots$$

(relon, capron, silon, perlon, nylon 6, grilon).

— *Fibre poliamidice 11* — poliundecamidă

$$\ldots NH(CH_2)_{10}CONH(CH_2)_{10}CONH(CH_2)_{10}CO \ldots$$

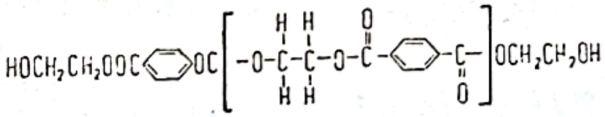
(nylon 11).

— *Fibre poliamidice 6 : 10* — polihexametilen sebacat

$$\ldots NHCO(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CONH \ldots$$

(nylon 6 : 10).

Fibre poliesterice: polietilenglicoltereftalatul.



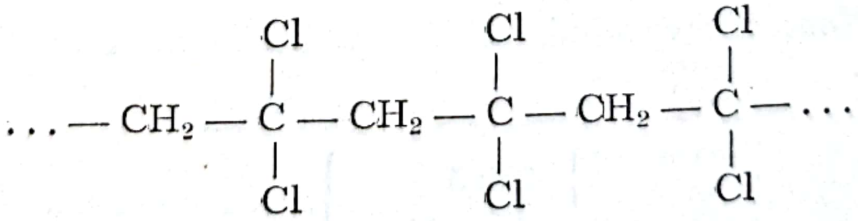
(teron, terilenă, dacorn, trevira, diolen etc.)

Fibre policlorvinilice: policlorură de vinil perclorurată

$$\ldots -CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-\ldots$$

(PeCe, Tihnovyl, Isovyl, Movyl, P.C.U., Rhovyl, Thermovyl)

Fibre policlorvinilidenice: copolimeri din clorură de viniliden și 15% clorură de vinil



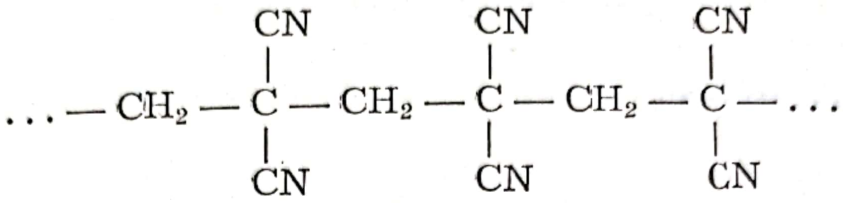
Fibre poliacrilnitrilice: polimer al nitritului acrilic

$$\ldots -CH_2-CHCN-CH_2-CHCN-CH_2-CHCN-\ldots$$

(Melană, Orlon, Dralon, Crilon, Dolan, PAN, Redon, Prelana, Wolcrilon)

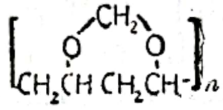
Scanned with OKEN Scanner

Fibre policianvinilidenice: polimer din cianură de viniliden și acetat vinil

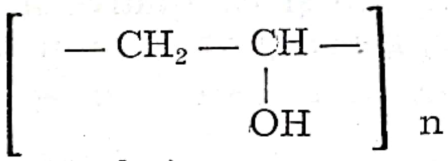


(Darvan)

Fibre polivinilacetalice: polimer din acetat de vinil cu formaldehidă

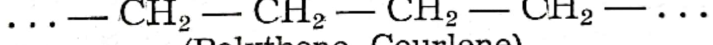


Fibre polialcoolvinilice.



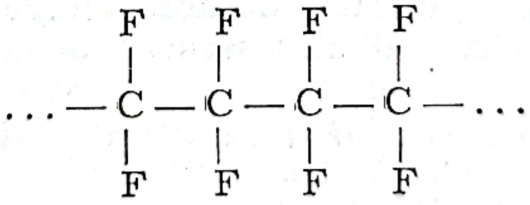
(P.V.A., Vinylon, Kuralon, Mewlon).

Fibre polietenice: polimer din etenă.



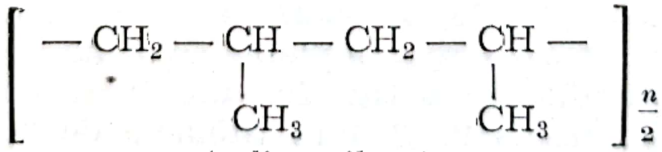
(Polythene, Courlene)

Fibre politetrafloretenice: polimerul tetrafloretenei



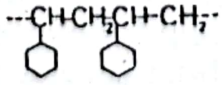
(Teflon)

Fibre polipropenice: polipropena.



(polipropilena).

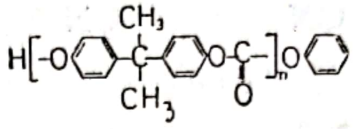
Fibre polisterenice: polimeri sau copolimeri ai stirenului



Fibre poliureice: policondensat obținut din uree și diamine

$$[- (CH_2)_x NHCONH -] n$$
(Urylon)

Fibre policarbonat



Din această schemă se vede că materialele fibroase conțin relativ puține elemente, cele mai frecvente fiind: C, H, O, N.

Mai rar se întîlnesc elementele sulf (cheratină), clor (policlorură de vinil), fluor (tetrafloretenă). În cele ce urmează se arată metodele pentru determinarea structurii elementare moleculare și supramoleculare a fibrelor textile, metodele pentru determinarea compoziției chimice calitative și cantitative a materialelor fibroase și a însoțitorilor naturali, generați de fibre în timpul dezvoltării lor.

1. Determinarea compoziţiei elementare a fibrelor textile

Analiza cantitativă elementară se efectuează numai la substanțe cu un înalt grad de puritate, deoarece impuritățile influențează foarte mult rezultatele, mai ales sărurile de natură minerală.

a. *Determinarea carbonului și a hidrogenului*

Materialul fibros purificat este supus descompunerii termice la presiune atmosferică, în tuburi de combustie, fără umplutură, într-un curent de oxigen, care trece cu viteza de 35—50 ml/min. Produsele de descompunere, amestecate cu un mare exces de oxigen, trec în zona de oxidare completă (încălzită la temperatura de 850—950°C), formîndu-se bioxid de carbon și apă. Acestea sînt antrenate de curentul de oxigen în tuburile de absorbție unde se cîntăresc.

Avantajele metodei constau în aceea că în tubul de combustie nu se introduce oxidant și nici catalizator. Dacă substanța organică conține și alte elemente în afară de carbon, hidrogen și oxigen, la extremitatea tubului de combustie se leagă diferite aparate speciale

Scanned with OKEN Scanner

care nu împiedică dozarea carbonului și hidrogenului și care permit dozarea și a altor elemente (halogen, sulf, azot).

Aparatura. Instalația pentru determinarea carbonului și hidrogenului este reprezentată în figura 2.

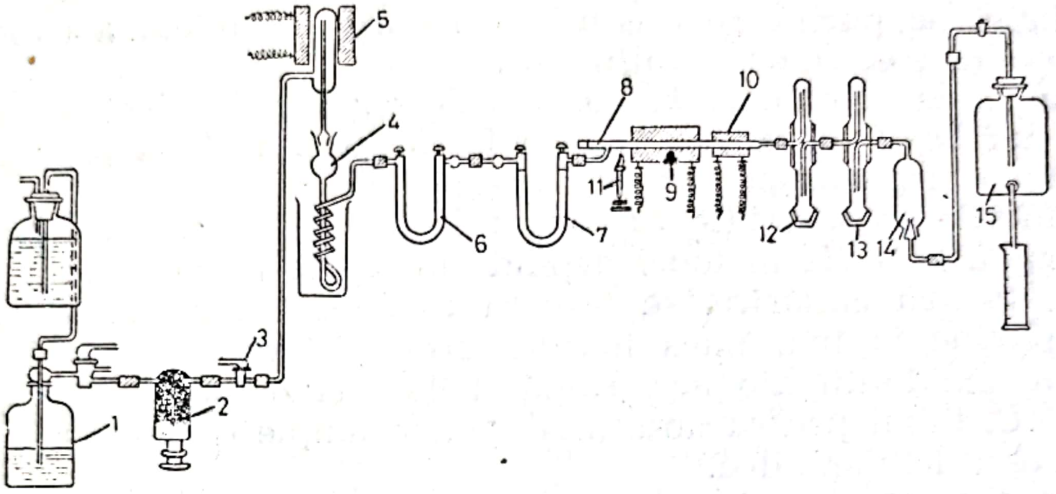


Fig. 2. Instalație pentru determinarea carbonului și a hidrogenului.

Din gazometrul *1* (dintr-un flacon de sticlă) sau din două vase de cîte 5—10 l, prevăzute cu robinet cu trei căi, gradate la exterior cu hîrtie milimetrică, oxigenul încărcat dintr-un recipient cu oxigen (prevăzut cu ventil de reducție și manometru) trece în vasul de uscare *2*, pentru purificare — în special pentru reținerea vaporilor de apă. Clorura de calciu folosită ca material de umplere trebuie să fie înlocuită de 2—3 ori pe an. Robinetul *3*, care permite o reglare foarte fină a curentului de oxigen, este prevăzut cu un șanț fin, executat cu o pilă triunghiulară, începînd de la orificiul dopului pînă la aproximativ un mm și terminat cu un fir de păr. Dispozitivul *4* pentru purificarea oxigenului servește la eliminarea vaporilor substanțelor organice, a hidrogenului etc. (care se pot găsi în oxigen) și are la partea superioară un vas de captare din cuarț înzestrat cu un șlif și avînd în interior o sîrmă de oxid de cupru cu lungimea de 3—4 mm, iar la partea inferioară un refrigerent în spirală cu 8—10 spire. Cele două părți se unesc la cald cu chit Krönig. Tubul de cuarț este introdus în cuptorul electric *5* și se încălzește la temperatura de 800°C, iar refrigerentul este introdus într-un pahar cu apă.

Tuburile în formă de *U*, *6* și *7*, servesc la absorbția apei și a bioxidului de carbon rezultate în urma arderii substanțelor organice. Ramura tubului *6* în formă de *U*, dinspre refrigerentul în for-

Scanned with OKEN Scanner

mă de spirală, se umple cu anhidronă (perclorat de magneziu anhidru), iar cealaltă ramură cu ascarit. Tubul 7 este umplut 1/3 cu ascarit și 2/3 cu anhidronă și montat astfel încît ramura cu anhidronă să fie îndreptată spre tubul de combustie. Între straturi se introduce vată de sticlă. Legăturile tuburilor se fac cu tuburi de cauciuc flexibil, cu lungimea de 30—35 mm. Asamblarea corectă a instalației de purificare asigură purificarea completă a oxigenului, la viteza de trecere de 50 ml/minut.

Tubul de combustie *8*, încălzit de cuptoarele electrice *9* și *10* și de un bec cu gaz *11*, este confecționat din sticlă greu fuzibilă sau din cuarț transparent cu lungimea de 62 cm.

Tuburile de absorbție *12* constituie partea cea mai importantă a instalației. Precizia metodei depinde în foarte mare măsură de cîntărire. Pentru cîntărire, se preferă tuburile „Abrahamczik", deoarece produc în mai mică măsură erori datorită difuziunii și absorbției umidității din aer. După spălare și uscare la temperatura de 120°C, tubul pentru absorbția apei se umple cu anhidron sau cu sulfat de calciu anhidru.

Umplutura celor două părți (superioară și inferioară) se separă la nivelul șlifului prin vată de sticlă și este suficientă pentru o absorbție de 1 000 mg apă, în cazul anhidronei, sau 100—120 mg apă, în cazul sulfatului de calciu anhidru.

Tubul *13* pentru absorbția bioxidului de carbon se umple pe jumătate, și anume în partea superioară cu anhidronă, într-un strat de 30 mm, iar partea inferioară cu ascarit. Încărcătura asigură absorbția a 500—600 mg bioxid de carbon. Tubul de siguranță *14* are drept scop evitarea pătrunderii vaporilor de apă din vasul de aspirație *15* în tubul de absorbție a bioxidului de carbon. Acest tub se umple cu anhidron și la capete se prevăd două tampoane de vată de sticlă. Capătul inferior al acestui tub se leagă printr-un tub de cauciuc cu un vas de aspirație *15* care servește la măsurarea cantității de oxigen trecut în timpul combustiei.

În cazul în care substanța de analizat conține și alte elemente în afară de carbon, hidrogen, oxigen (azot, halogeni, sulf), se procedează în modul următor: oxizii de azot care pot denatura rezultatele se absorb într-un tub de absorbție obișnuit, umplut cu granule de silicagel sau într-un vas de tip Geisler, umplut cu soluție sulfurică de permanganat de potasiu. Tubul sau vasul pentru absorbția oxizilor de azot se amplasează între tubul de absorbție al apei și tubul de absorbție al bioxidului de carbon. Dacă substanța conține halogeni sau sulf, se utilizează un cuptor electric auxiliar de dimensiuni mai mici, care încălzește la temperatura de 750°C tubul de cuarț cu sita de argint. Prin diferența între masa găsită

Scanned with OKEN Scanner

înainte și după combustie se poate doza cantitativ sulful sau halogenii, concomitent cu carbonul și hidrogenul.

Tehnica de lucru. Se preferă utilizarea unui tub de combustie din cuarț, care se spală cu amestec oxidant fierbinte, apoi cu apă, după care se usucă și se calcinează. Tuburile de absorbție se pregătesc pentru analiză și se cîntăresc. Se introduce tubul de combustie în cuptor, astfel încît partea stîngă să fie ieșită în afară cu 4—5 cm. Tuburile de absorbție se leagă, pe cît posibil, cît mai aproape unul de celălalt (sticlă pe sticlă).

Într-o eprubetă mică de cuarț se cîntăresc cca 5—8 mg substanță de analizat, se stabilește debitul de oxigen la cca 35—50 ml/min (verificare cu cronometrul), se introduce apoi materialul fibros la o distanță de cca 10—12 cm de cuptorul electric, care este încălzit. Se începe încălzirea fibrelor de la stînga la dreapta, cu ajutorul becului cu gaz, pînă la carbonizare. Se acoperă tubul cu azbest pe porțiunea respectivă și se calcinează la roșu cu ajutorul cuptoarelor, pînă la oxidarea completă a carbonului. Se scoate azbestul și se continuă încălzirea timp de 30—40 min, după care se lasă să mai treacă 200 ml oxigen pentru a se asigura deplina trecere a produselor de ardere în tubul de absorbție. Se desfac tuburile de absorbție, se șterg și se cîntăresc. Conținutul de carbon și hidrogen se calculează în funcție de creșterea de masă a tuburilor de absorbție, cu ajutorul relațiilor:

$$\%C = \frac{G_{CO_2} \cdot 27{,}723}{M};$$

$$\%H = \frac{G_{H_2O} \cdot 11{,}19}{M},$$

în care:

M este cantitatea de material fibros luat pentru analiză, în g;

G_{CO_2} — creșterea de masă a tubului de absorbție a bioxidului de carbon, în g;

G_{H_2O} — creșterea de masă a tubului de absorbție a apei, în g.

b. *Determinarea oxigenului*

Dacă de la primele încercări de determinare a elementelor carbon, hidrogen, azot, halogeni, sulf, din substanțele organice, s-au obținut rezultate destul de bune, elaborîndu-se metode care au fost perfecționate pentru scurtarea timpului de analiză și micșorarea

Scanned with OKEN Scanner

masei probei, în domeniul determinării cantitative a oxigenului problema nu a fost încă deplin rezolvată.

Una dintre primele metode de determinare directă a oxigenului constă în piroliza substanței în prezența carbonului în curent de clor, în care hidrogenul se transformă în acid clorhidric, iar oxigenul în oxid și bioxid de carbon. Acidul clorhidric este absorbit de o soluție de hidroxid de potasiu, iar oxidul de carbon de către o soluție de clorură cuproasă. Precizia metodei era foarte mare și anume $\pm 0{,}2\%$, dar metoda necesită cantități mari de substanță. În 1922, s-a utilizat pentru determinarea oxigenului reacția de hidrogenare catalitică a substanței, oxigenul transformîndu-se în apă, care se dozează pe cale volumetrică. Dezavantajele acestei metode constau în aceea că factorul de transformare a oxigenului în apă este mic, nu se poate aplica în cazul compușilor halogenați, iar uneori oxigenul nu se transformă cantitativ etc. Ulterior, s-a elaborat o metodă mai perfecționată care dă rezultate mulțumitoare. Ea se bazează pe descompunerea substanței organice, prin încălzire, la temperatură ridicată, trecînd vaporii rezultați peste cărbune la temperatura de 1 100°C. Oxidul de carbon reacționează cu pentoxidul de iod, formînd bioxidul de carbon, care se dozează cantitativ, gravimetric sau volumetric. Această metodă a fost perfecționată.

O problemă esențială în această determinare o constituie puritatea azotului, care trebuie să conțină cel mult $0{,}01\%$ oxigen. Din această cauză, azotul din comerț se trece peste cărbune incandescent, formîndu-se oxid de carbon; acesta se oxidează cu pentoxid de iod la bioxid de carbon, care este reținut pe ascarit. Metoda este mult mai corectă decît cea prin care se reține oxigenul de către cuprul redus la temperatura cît mai joasă, sau de către cuprul metalic în prezența clorurii de amoniu. Problema temperaturii la care se încălzește stratul de cărbune, a calității acestuia și a diferiților catalizatori a fost obiectul multor lucrări. Rezultate bune se obțin în prezența cărbunelui platinat, cînd se poate coborî temperatura la 900°C, deoarece temperatura înaltă de reacție conduce la degradarea tubului de cuarț, la reducerea bioxidului de siliciu, la formarea de siliciuri etc.

Pentru dozarea oxigenului, materialul fibros este supus pirolizei într-un tub de cuarț, în atmosferă de azot pur, la temperatura de 115°C. Produsele de piroliză trec printr-un strat de negru de fum granulat (la temperatura de 1 150°C), oxigenul transformîndu-se cantitativ în oxid de carbon. Oxidul de carbon este oxidat cu pentoxid de iod (încălzit la temperatura de 115—120°C), pînă la bioxid de carbon. Oxigenul poate fi determinat concomitent, avînd în vedere

Scanned with OKEN Scanner

micșorarea masei tubului cu pentoxid de iod, creșterea de masă a tubului pentru iod și creșterea de masă a tubului pentru bioxid de carbon.

Aparatură (fig. 3): azotul intră într-un tub uscător *1* în formă de U, care conține pe o porțiune de 1/4 din volum, clorură

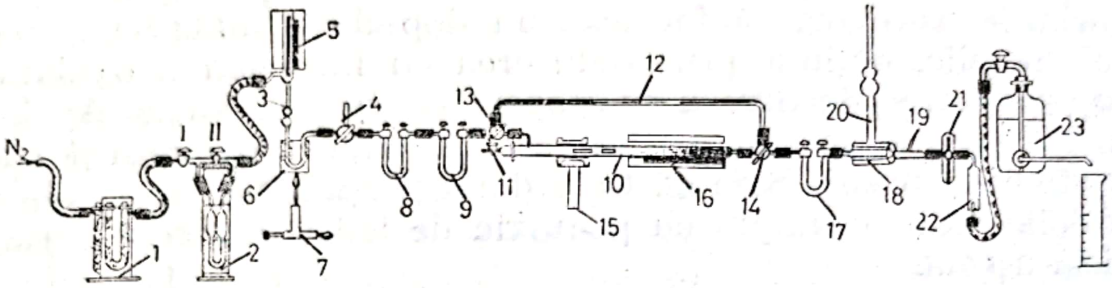


Fig. 3. Schema instalației pentru determinarea oxigenului.

de calciu anhidră, pe 2/4 din volum, ascarit amestecat cu calce sodată anhidră și pe 1/4 din volum, pentoxid de fosfor depus pe piatră ponce.

Azotul trece apoi în reometrul *2*, compus din două părți legate între ele printr-un tub de cauciuc gros și prevăzut cu două robinete *I* și *II* pentru reglarea vitezei de trecere a gazului. Porțiunea în formă de U a reometrului se umple cu ulei de vaselină colorat cu puțin galben de Sudan, pînă la înălțimea de 40 mm, iar dopurile se ung cu lanolină pentru a se ușura reglarea fină a trecerii gazului în debite de 8—12 ml/min. Reometrul se leagă la un capăt (cu robinetul *I*) de uscător, iar la celălalt capăt cu vasul *3* de purificare prin absorbție. Se deschide apoi robinetul *II*, coborînd dopul de scurgere a apei din vasul de absorbție, se reglează apoi robinetul *I*, astfel ca prin reometru să treacă cca 5 ml azot pe min. Se manevrează robinetul *II*, astfel ca diferența de nivel al lichidului din cele două coloane să fie 20 mm și se măsoară volumul de lichid care se scurge din vas timp de 20 min. Împărțind la 20 această valoare, se obține viteza de trecere a gazului. Se fixează robinetul *II* în poziția aceasta, aplicînd pe deasupra puțin chit Krönig. La o diferență de nivel de 55—60 mm, viteza curentului de azot trebuie să fie de 10—12 ml/min, iar la diferență de nivel de 20 mm de 4,5—5 ml/min.

Aparatul de purificare constă dintr-un tub larg din cuarț, în interiorul căruia se găsește un alt tub de cuarț mai subțire, care se termină cu șlif și care se unește cu un tub în formă de U, din cuarț. Capătul tubului este confecționat din cuarț topit transpa-

rent. Spaţiul dintre cele două tuburi de cuarţ este umplut cu cărbune activ granulat iar partea superioară se închide la flacără.

În timpul analizei, tubul de cuarţ, se încălzeşte în cuptorul electric tubular *5*, la temperatura de 1 150°C. După umplere, tubul este calcinat în curent de azot pentru îndepărtarea umidităţii. Al doilea tub, spălat şi uscat, se umple în modul următor: în porţiunea orizontală se aşază puţină vată de sticlă introdusă pînă aproape de curbură, astfel ca să formeze un dop de 5 mm. Se introduce cuprul metalic, obţinut prin reducerea cu hidrogen a oxidului de cupru (sub formă de fire) şi se acoperă cu vată de sticlă. Apoi, partea rodată se şterge cu atenţie şi se introduce robinetul *4* cu trei căi, fixîndu-l cu chit Krönig. Cele două porţiuni verticale ale celui de-al doilea tub se umplu cu pentoxid de iod şi se acoperă cu vată de sticlă uscată.

Tuburile de cuarţ (exterior şi interior) se fixează cu chit Krönig. În timpul analizei, al doilea tub este introdus într-un pahar Berzelius *6*, cu glicerină, care se încălzeşte la temperatura de 120—130°C. Azotul intră în aparat prin ramura laterală a primului tub, unde se face reducerea oxigenului care se găseşte în azot, pînă la oxid de carbon. Oxidarea pînă la bioxid de carbon se petrece în al doilea tub cu pentoxid de iod. Iodul eliberat este reţinut de cupru, care umple porţiunea orizontală a tubului. Din aparatul de purificare, azotul trece în două tuburi în formă de U, *8* şi *9*. O ramură a tubului *8*, spre aparatul de oxidare, se umple cu pentoxid de fosfor depus pe piatră ponce, iar cealaltă ramură cu ascarit. Tubul *9* se umple numai cu pentoxid de fosfor. Straturile se separă cu vată de sticlă. Spre a se evita murdărirea şlifului cu firişoare de sticlă, deasupra stratului de vată de sticlă se aşază puţină vată obişnuită.

Azotul purificat trece în tubul de cuarţ *10*, pentru piroliza substanţelor organice, prevăzut cu un robinet *11*.

Un tub 12, cu diametrul de 5,5 mm, îndoit la capete cu 90° şi legat cu tubul de piroliză *10* cu ajutorul a două robinete cu trei căi *13* şi *14* permite dirijarea azotului în două sensuri. În momentul în care se introduce nacela cu substanţă, se poate trece un curent în sens invers, evitînd astfel pătrunderea aerului în instalaţie.

În tubul de piroliză, spălat şi uscat, se introduce un strat de 30 mm vată de cuarţ sau de cuarţ fin granulat, cu grosimea de 30 mm. Tubul se încălzeşte într-un cuptor electric la temperatura de 1 150°C. În prezent, această metodă a fost modificată, astfel încît permite să se determine într-o singură probă oxigenul şi halogenii (clor, brom sau iod).

Scanned with OKEN Scanner

Prin utilizarea cărbunelui platinat, temperatura stratului catalitic s-a micşorat la temperatura de 900°C, iar pentoxidul de iod s-a înlocuit cu oxid de cupru încălzit la temperatura de 300°C. Introducerea descompunerii pirolitice a permis să se micşoreze considerabil lungimea stratului catalitic. În acest caz, după umplerea tubului se montează instalaţia fără legarea vaselor de absorbţie; se încălzeşte cuptorul *5* la temperatura de 1 150°C, iar baia *6* la temperatura de 130°C şi se trece azot în sens invers, cu viteza de 10 ml/min.

Pentru aceasta, robinetele *13* şi *14* se dispun în mod corespunzător, iar robinetul *11* se deschide. Se încălzeşte cuptorul *16* la temperatura de 1 130—1 150°C timp de 2 ore, se calcinează cu becul *15* porţiunea liberă de tub, se închid pe rînd robinetele *11*, *14*, *13*, *4* şi robinetul reometrului. Cu ajutorul robinetului *14*, tubul de piroliză se leagă cu tubul *17* în formă de *U*, umplut cu hidroxid de potasiu solid, pentru reţinerea produselor de reducere a halogenilor şi sulfului, în cazul combustiei substanţelor care conţin aceste elemente. Tubul *17* se uneşte cu tubul *18*, care conţine pentoxid de iod şi care serveşte la oxidarea cantitativă a oxidului de carbon la bioxid de carbon. Capătul larg al tubului este rodat şi acoperit cu capac. Acest tub este umplut cu pentoxid de iod granulat, aşezat între două tampoane de vată de sticlă. În timpul analizei, este încălzit în bomba cu decalină, *20*, confecţionată din sticlă pirex şi umplută cu lichid care fierbe la temperatura de 120—130°C.

Se utilizează diferite tuburi de absorbţie, în funcţie de metoda de determinare a oxigenului. Dacă iodul format în urma reducerii pentoxidului de iod se determină prin metoda gravimetrică, atunci tubul *18* se uneşte cu un tub subţire *19*, umplut cu cupru metalic sub formă de fire, obţinut prin reducerea oxidului de cupru cu hidrogen la temperatură înaltă. Stratul de cupru se află între două tampoane de vată de sticlă. Distanţa între vată şi şlif trebuie să fie de aproximativ 5 mm.

Dacă iodul este determinat volumetric, se utilizează un tub de absorbţie de construcţie specială, umplut cu inele mici de sticlă confecţionate din baghete de sticlă cu diametrul 1 mm. Înainte de analiză, se introduce în tub o soluţie 20% hidroxid de sodiu, după care excesul de soluţie este îndepărtat. Pentru absorbţia bioxidului de carbon, instalaţia este prevăzută cu un tub de absorbţie *21* de tip Abrahamczik sau se poate utiliza şi un tub Blumer—Flascher-träger, umplut 2/3 cu ascarit şi 1/3 cu pentoxid de fosfor depus pe piatră ponce. Aparatul umplut este etanşat cu chit Krönig. Tubul de absorbţie se uneşte prin tubul de siguranţă *22* şi cu vasul de aspiraţie *23*. Tubul de siguranţă *22* este umplut cu pentoxid de

Scanned with OKEN Scanner

fosfor depus pe piatră ponce. Toate părțile instalației care nu au părți rodate se unesc prin tuburi de cauciuc.

Pregătirea instalației. Pentru îndepărtarea din instalație a aerului și a umidității se încălzește cuptorul *5*, se aprinde becul *7* și se trece azot cu viteză de 5 ml/min. Azotul este evacuat prin robinetul *4* cu trei căi. După ce temperatura atinge 1 150°C se trece azot încă 5 min. Apoi se deschid robinetele tuburilor în formă de U *8* și *9* și se rotește robinetul *4* astfel încît tubul din baia *6* să comunice cu tubul *8*. Prin rotirea robinetelor *13* și *14* se dirijează azotul prin tubul *12* și prin tubul de piroliză spre robinetul *11*, complet deschis (sens invers), apoi se conectează cuptorul *16*, se încălzește pînă la temperatura de 1 150°C, iar cu becul se calcinează porțiunea liberă de tub. După două ore se închide robinetul *11*, iar robinetele *13* și *14* se rotesc astfel ca gazele să treacă prin tubul de descompunere, în tubul *17* și se trece azot timp de o oră.

Tehnica de lucru. Cuptoarele *5* și *16* se încălzesc la temperatura de 1 150°C și prin instalație se trece azot în sens invers, cu viteza de 10—12 ml/min. În același timp, cu ajutorul becului, se calcinează porțiunea liberă de tub. După 10 min, se încălzește baia la temperatura de 120°C și se leagă vasele de absorbție *18*, *19* și *21*. Se închide robinetul *11* prin tubul de piroliză și prin tubul *17* (după deschiderea robinetului, se trece 20 min azot cu viteza de 4—5 ml/min, timp în care, în nacela de cuarț sau platină se cîntăresc 3—10 mg material fibros (cantitatea de substanță necesară este cu atît mai mare cu cît conținutul ei în oxigen este mai mic).

După 20 min se închide robinetul vasului de aspirație, se conectează tuburile *18* și *19* și tubul de absorbție *21* (închizîndu-l în prealabil) după care se închid cu robinetele tubului *17*.

Tuburile *18* și *19*, fără să fie desfăcute, se duc în camera de balanțe. Apoi, robinetele *13* și *14* se rotesc astfel ca azotul să treacă prin tubul *10*, în sens invers, cu viteza de 10—12 ml/min. Se scoate șliful cu robinetul *11*, se introduce nacela cu substanță, astfel încît să fie la o distanță de 60 mm de cuptorul electric, se introduce un cilindru de sticlă și se așează la loc șliful, avînd robinetul *11* deschis și se continuă trecerea azotului încă timp de 20 min. În acest timp se cîntăresc tuburile de absorbție. Pentru cîntărire, tuburile se desfac, se astupă și se șterg cu o piele de căprioară (la început umedă, apoi uscată). După 15 min. se cîntărește tubul de absorbție *18* (cu pentoxid de iod) citind masa sa după 20 min. de la terminarea ștergerii. După 25 min. se cîntărește tubul *19* (cu cupru), iar peste alte 30 min, tubul *21* cu ascarit. Apoi se rotesc robinetele *13*

Scanned with OKEN Scanner

și *14*, astfel ca azotul să treacă în sens direct, se închide robinetul *II* și trecerea la tubul *17;* se adaptează tuburile de absorbție cîntărite.

Prin tubul de piroliză se trece azot cu viteza de 4—5 ml/min, se conectează tubul de siguranță *22* și vasul de aspirație. Becul de gaz *15*, se așază sub cilindrul de sticlă, la o distanță de 20 mm de nacelă și se deplasează lent spre aceasta. Piroliza trebuie efectuată cu atenție, pentru ca pe pereții tubului să se depună cît mai puțină funingine, urmărind schimbarea culorii pentoxidului de iod; descompunerea durează 10—15 min. Spre sfîrșitul descompunerii se continuă trecerea azotului timp de încă 10 min, se închide robinetul vasului de absorbție cu ascarit, se desprind tuburile de absorbție cu pentoxid de iod și cu cupru de la tubul *17* și se cîntăresc. În timpul trecerii azotului, se cîntărește proba următoare de analizat. De îndată ce se desfac tuburile, nacela cu substanță se introduce în tub.

În timpul pirolizei, în tub se depune funingine care se formează prin descompunerea substanței. Aceasta împiedică observarea mersului analizei și de aceea, după 10—20 determinări tubul trebuie ars. Pentru aceasta, se unește vasul de aspirație cu tubul *17*, se deschide robinetul și conectînd cuptorul *16*, se calcinează în curent de aer porțiunea de tub cu funingine.

Determinarea iodometrică a oxigenului. În cazul determinării iodometrice a oxigenului, iodul separat în urma reducerii pentoxidului de iod, este absorbit în tubul cu hidroxid de sodiu. În locul tuburilor umplute cu cupru și ascarit, se folosește un tub de hidroxid de sodiu 20%.

Cantitatea de material fibros luat pentru analiză trebuie astfel calculată, încît la titrare să nu se consume mai mult de 10 ml tiosulfat de sodiu (adică să nu se consume mai mult de o biuretă). În felul acesta, chiar dacă substanța conține 75% oxigen, nu trebuie să se ia la analiză mai mult de 1,75 mg substanță, iar la un conținut de cca 50% oxigen, cca 2,5 mg substanță.

Înainte de combustie, se aspiră în tuburile pentru absorbția iodului soluție de hidroxid de sodiu, astfel ca umplutura să se umezească complet; după aceea, soluția se scurge. Șliful trebuie să rămînă uscat. Tubul, astfel pregătit, se leagă de tubul cu pentoxid de iod și se încălzește la temperatura de 120°C. După terminarea descompunerii substanței se desprinde tubul cu hidroxid de sodiu, iar tubul cu pentoxid de iod se astupă cu capacul său.

Prin tubul de absorbție (care se introduce într-un vas Erlenmayer de 100 ml) se lasă să se scurgă 10 ml soluție apoasă 10%

Scanned with OKEN Scanner

de acetat de sodiu cu adaos de 10 picături de brom. Tubul de absorbție se umple apoi de trei ori cu apă distilată, care se scurge în pahar; capătul tubului se spală cu piseta. În pahar se introduc apoi 10 ml soluție apoasă 20% de acetat de sodiu, iar pe pereții paharului se adaugă 15 picături de acid formic, se agită și se lasă 5 min. Se adaugă 2 ml soluție de acid sulfuric 2 *n* și 2—3 ml soluție 10% de iodură de potasiu, se închide cu un dop și se agită. După două min, se scoate dopul, se clătește deasupra paharului și iodul separat se titrează cu o soluție de tiosulfat 0,02 *n*, pînă la culoare alb-galben. Se adaugă 2 ml soluție de amidon și se titrează pînă la decolorare, utilizînd o biuretă de 10 ml cu diviziunea de 0,05 ml.

Calculul se face cu relația:

$$\% \text{ oxigen} = \frac{100\,ab}{M},$$

în care:

b este masa bioxidului de carbon sau a iodului, sau scăderea de masă a pentoxidului de iod, în mg;

M — masa materialului fibros luat în analiză, în mg;

a — coeficient egal cu 0,3636 cînd se ia în calcul masa bioxidului de carbon sau 0,3151 cînd se ia în calcul masa iodului sau 0,2396, cînd se ia în calcul scăderea de masă a pentoxidului de iod.

În cazul determinării iodometrice, valoarea *b* reprezintă consumul soluției de tiosulfat de sodiu 0,02 *n* în ml, iar a cantitatea în mg de oxigen corespunzătoare la 1 ml soluție de tiosulfat 0,02 *n* adică 0,1333 mg.

Precizia rezultatelor variază în limitele $\pm 0{,}3\%$. Înaintea unor serii de analize este necesar să se efectueze o experiență de încercare, în același mod ca și determinarea însăși, dar fără substanță. Se admite creșterea de masă a tubului cu ascarit cu 0,02 mg, a celui de cupru cu 0,03 mg și o scădere de masă a tubului cu pentoxid de iod cu 0,03 mg. În cazul determinării iodometrice, se introduce corecția rezultată la experiența de încercare.

Precizia determinării oxigenului în funcție de creșterea de masă a tubului cu iod sau cu scăderea de masă a tubului cu pentoxid de iod, depinde de calitatea acestuia. Acest reactiv nu trebuie să conțină urme de acid iodic sau de apă, care conduc la rezultate mai mari decît cele reale. Dacă pentoxidul de iod nu este pur, atunci în tubul de absorbție pentru iod *19* și în tubul de absorbție pentru bioxid de carbon *21*, se leagă un tub identic cu tubul *21*, umplut cu pentoxid de fosfor depus pe piatră ponce. Acest tub nu se cîntărește.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda aceasta se poate aplica de asemenea și în semimicroanaliză, cînd se cîntăresc la balanță analitică obișnuită 30—50 mg cu precizie de 0,1 mg.

Reactivi. Acetat de sodiu 10—20%, brom, acid formic 85%, acid sulfuric 2 *n*, iodură de potasiu 10%, tiosuflat de sodiu 0,02 *n* și amidon 1%.

Cărbunele granulat: negru de fum, obținut din gaz metan se spală prin pîlnia Büchner întîi cu soluție 10% de acid clorhidric fierbinte, apoi cu apă distilată pînă la reacție negativă a filtratului față de azotatul de argint; pasta obținută este trecută printr-o sită de porțelan cu ochiuri de 1—2 mm și firele separate se usucă la 150°C; după uscare, se introduc într-un borcan cu dop rodat și se agită pînă la obținerea granulelor de dimensiuni corespunzătoare; conținutul în azot trebuie să fie de cel puțin 99,7%.

Pentoxidul de iod: în stare pură, acesta este încălzit timp de 10—12 ore la presiune redusă (10—12 mm Hg) și la temperatura de 180°C; o altă metodă de uscare constă în încălzirea în curent de azot pur la temperatura de 200—300°C, timp de 25 ore și apoi la temperatura de 150°C, timp de 45—50 ore, urmată de răcire în curent de azot.

Pentoxidul de fosfor depus pe piatră ponce: piatra ponce este măcinată și cernută astfel încît să se obțină granule de 1 mm care se spală cu soluție de acid clorhidric 10%, apoi cu apă distilată și alcool; se usucă la temperatura de 150°C, se calcinează în cuptorul electric și se răcesc în exicator cu pentoxid de fosfor. Piatra ponce astfel purificată se introduce într-un borcan cu dop de cauciuc, se adaugă cantitatea corespunzătoare de pentoxid de fosfor și se scutură puternic, pentru ca pentoxidul de fosfor să adere la piatra ponce.

Cuprul metalic: reducerea cu hidrogen a oxidului de cupru sub formă de sîrmă.

Drept materiale auxiliare se mai folosesc: ascaritul, calcea sodată, clorura de calciu, hidroxidul de sodiu, vata de sticlă, granulele de cuarț, vata de cuarț uscată pe pentoxid de fosfor, chitul Krönig, unsoarea pentru șlifuri, bromul fără conținut de iod, acidul formic 80—100%, apa bidistilată, acetatul de sodiu p.a și acidul acetic p.a.

Scanned with OKEN Scanner

c. *Determinarea azotului*

Metodele pentru determinarea azotului au la bază descompunerea substanței pe cale uscată și pe cale umedă.

Determinarea azotului prin descompunerea pe cale uscată se face prin metoda Dumas: substanța organică este amestecată cu oxid de cupru și apoi este arsă într-un tub, în atmosferă de bioxid de carbon. Oxizii de azot, eventual formați, se reduc la azot, care este captat într-un azotometru ce conține o soluție de 50% hidroxid de potasiu, care absoarbe cantitativ bioxidul de carbon.

Determinarea azotului prin descompunere pe cale umedă prin metoda Kjeldhal: substanța organică se descompune prin încălzire cu acid sulfuric concentrat, iar azotul rezultat trece sub formă de sulfat de amoniu. După descompunere, amoniacul se distilă și se reține într-o soluție titrată de acid luat în exces. Excesul de acid este titrat cu alcalii.

Metoda Micro Dumas. Trecerea de la metoda macro de determinare a azotului la metoda micro a creat o serie de dificultăți. Încă de la început s-a constatat că cuprul metalic provoacă o reducere a bioxidului de carbon la oxid de carbon. Pentru a împiedica aceasta, F. Pregl a așezat stratul de cupru metalic între două straturi de oxid de cupru. În acest caz, apare o altă serie de erori, datorită formării de oxigen în urma disocierii la cald a oxidului de cupru. Această dificultate se înlătură însă prin încălzirea numai la temperatura de 200°C a stratului superior de oxid de cupru.

Absorbția aerului de către oxidul de cupru poate fi evitată (în cazul în care nu este suficientă înlocuirea cu bioxid de carbon) prin producere de vid și răcire în curent de bioxid de carbon.

Temperatura de combustie este în general 700°C. Sub această temperatură, combustia este incompletă, iar peste temperatura de 700°C, disocierea oxidului de cupru începe să influențeze rezultatele. Unii autori însă recomandă să se lucreze la temperatura de 1 050°C, deși oxidul de cupru se descompune la temperatura de 1 026°C, simultan cu o coroziune a cuarțului.

Oxidul de cupru și cuprul metalic, în metoda clasică a lui Dumas au fost înlocuiți de W. Kirsten cu oxid de nichel și nichel metalic. Oxidul de carbon rezultat este oxidat la bioxid de carbon cu hopcalită.

M. Vecera și L. Synek au extins și aici folosirea catalizatorului de oxid de cobalt, utilizat la dozarea carbonului și hidrogenului și azotului.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatura, în cazul determinării micro și semimicro a azotului, se compune din aparatul Kipp, tuburi pentru combustie și azotometru.

Pentru obținerea bioxidului de carbon foarte pur, necesar pentru determinare, se poate utiliza descompunerea termică a carbonatului de magneziu, a bicarbonatului de sodiu, zăpadă carbonică (din vasul Dewar) sau bioxid de carbon de fermentație din butelii sub presiune.

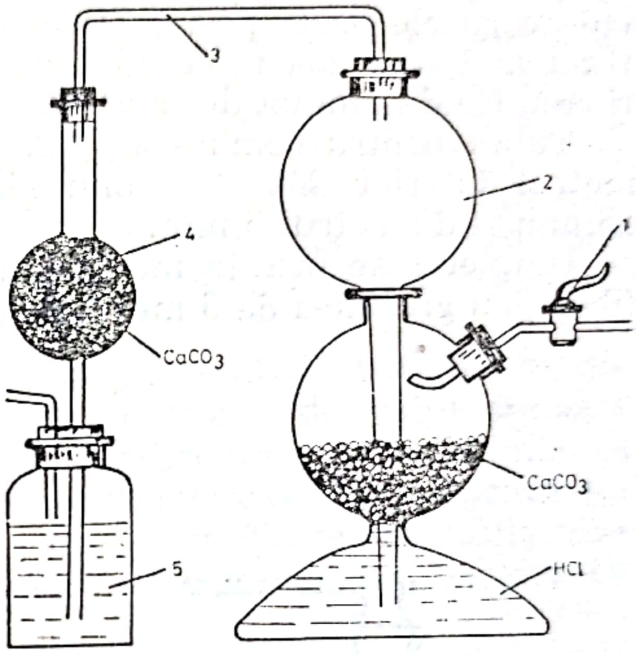


Fig. 4. Aparat Kipp cu vas de siguranță.

În balonul din mijloc al aparatului Kipp (capacitatea cca 2 l) se introduc bucățile de marmură cu structura densă. În prealabil, bucățile de marmură se spală cu acid clorhidric diluat, se acoperă cu apă și se încălzesc la fierbere timp de o oră. După răcire, se trec într-o capsulă de porțelan, care se introduce într-un exicator și se acoperă cu o soluție concentrată de clorură de calciu. Se conectează exicatorul la trompa de apă și, după înlăturarea ultimelor urme de bule de gaz, se închide robinetul exicatorului, se deconectează trompa de apă și se introduce aer din exterior. În felul acesta clorura de calciu intră în porii care conțineau aer. Marmura astfel preparată este introdusă în aparatul Kipp (fig. 4) prin deschiderea laterală.

Apoi, prin dopul de cauciuc se fixează un tub curbat prevăzut cu un robinet *1*. Pentru a preîntîmpina dizolvarea aerului în acid clorhidric (care duce la erori în calcul), aparatul Kipp este prevăzut cu un vas de siguranță sau se utilizează două aparate Kipp legate în serie.

După introducerea marmurei, se toarnă în pîlnia *2* a aparatului Kipp acid clorhidric, preparat prin diluarea acidului clorhidric concentrat cu un volum de apă. Acidul este inițial adus la fierbere, în vasul *5*, apoi după răcire, se saturează cu bioxid de carbon (din timp în timp se adaugă cîte o bucată de marmură). Se toarnă o cantitate de acid, astfel încît să se umple partea de jos a aparatului Kipp și 1/4 din pîlnia *2*. Apoi, se deschide robinetul *1*, permițînd acidului să se ridice în balonul din mijloc. Partea superioară a apa-

ratului se astupă cu un dop de cauciuc prin care trece tubul *3*, fixat de vasul *4*.

Robinetul *1* se deschide complet, apoi se închide, repetîndu-se operația de două ori, după care se reglează astfel ca viteza de trecere a gazului să fie de 60 bule/min, lăsîndu-se în această poziție trei ore. Tubul de care este fixat robinetul *1* este astfel curbat încît culege gazele de la partea superioară a balonului din mijloc. Aerul fiind mai ușor decît bioxidul de carbon, se ridică la partea superioară, fiind eliminat din aparat.

Tubul pentru combustie (fig. 5) are lungimea de 45 cm și diametrul interior 200—220 mm, iar tubușorul final are lungimea 25 mm și diametrul 5 mm.

Umplerea se face în modul următor: se așază un strat de azbest fibros, cu grosimea de 5 mm, un strat de oxid de cupru sub formă de

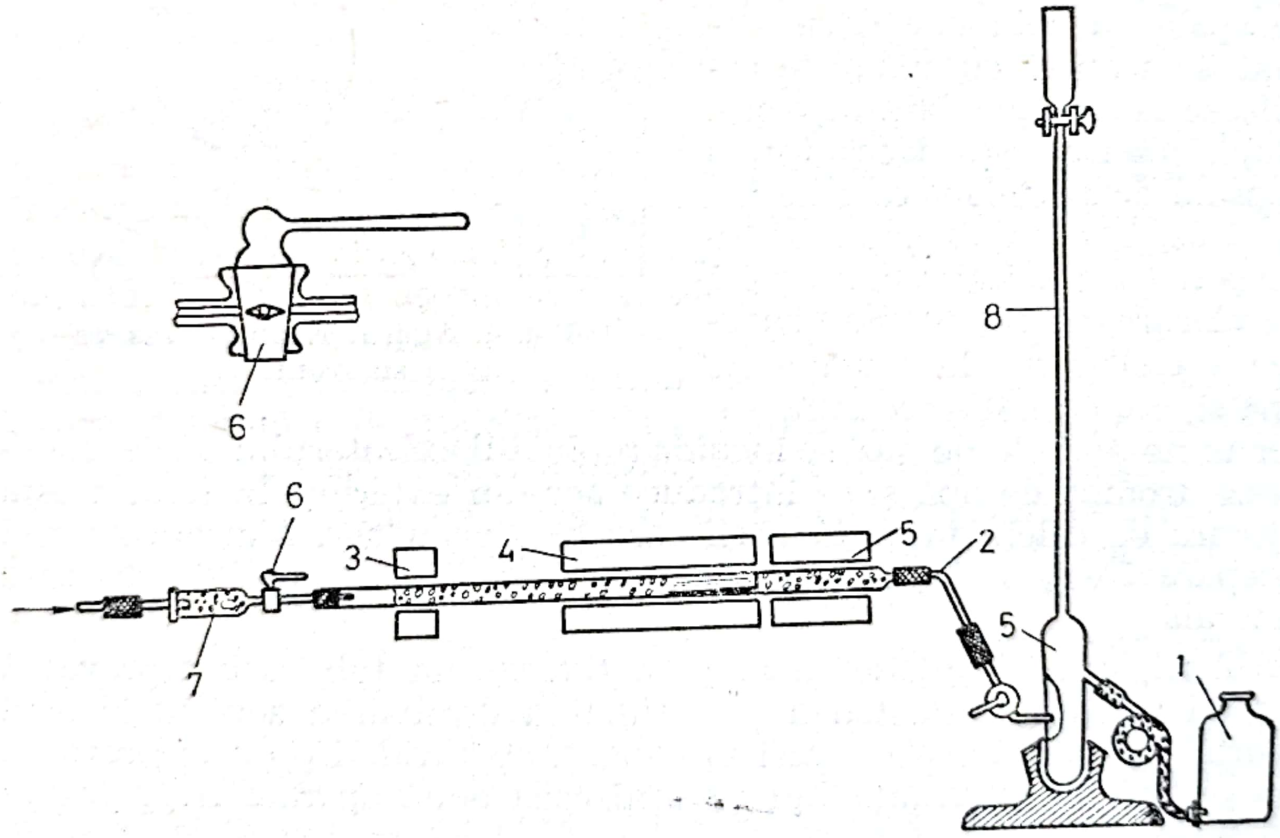


Fig. 5. Schema instalației pentru determinarea azotului.

fire, cu grosimea de 90 mm, și acestea se fixează cu un dop de azbest de 3 mm. Se introduce apoi o spirală de cupru proaspăt redus (cu alcool metilic) de 70 cm și apoi încă un strat de oxid de cupru cu grosimea de 90 mm. Tubul se leagă de aparatul Kipp cu ajutorul unui tub 7, care conține vată de sticlă și care este prevăzut cu un robinet *6* pentru reglare fină.

Scanned with OKEN Scanner

Azotometru *8* are o porţiune de 8 ml gradată (diviziuni de 0,02 ml) pentru analizele semimicro (cînd se utilizează 1—5 mg substanţă), un robinet superior bine rodat şi uns cu puţină vaselină, un tub lateral pentru introducerea gazului la o distanţă de 60 mm de la partea inferioară, cu diametrul de cca 1 mm şi cu robinet. La partea opusă, puţin mai sus, azotometrul are sudat un tub cu diametrul de 8 mm, care permite legarea acestuia cu rezervorul *1* cu soluţie de hidroxid de potasiu. Legătura se face cu un tub de cauciuc (cu lungime egală cu înălţimea azotometrului), care în prealabil este fiert într-o soluţie de hidroxid de potasiu 10%.

Azotometrul se umple cu mercur (se recomandă să se utilizeze mercur care conţine puţin oxid mercuric, deoarece mercurul pur reţine bulele de azot), astfel încît nivelul acestuia să depăşească cu 5 mm tubul de aducţie al gazelor.

În vasul *1* se introduce soluţia de hidroxid de potasiu, se dizolvă în 150 ml apă şi se adaugă 3 g hidroxid de sodiu pulbere. Soluţia se agită şi după 10—15 min se filtrează printr-o pîlnie cu placă poroasă. Azotometrul se uneşte cu tubul de combustie printr-un tub de sticlă 2 cu diametrul interior de 1 mm. Toate legăturile dintre tuburile de sticlă se fac cu tuburi de cauciuc impregnate cu vaselină.

Pregătirea instalaţiei. Tubul pentru combustie, proaspăt umplut se introduce în cuptorul electric şi se leagă într-o parte cu aparatul Kipp, iar în cealaltă cu azotometrul. Încălzirea tubului se realizează cu ajutorul a două cuptoare electrice *3* şi *4* (fig. 5), reglate la temperatura de 700°C şi a cuptorului *5*, reglat la temperatura de 200—300°C. Aceste cuptoare se desfac în două părţi legate între ele cu un dispozitiv, permiţînd răcirea rapidă a tubului de combustie. După montarea instalaţiei, se trece un curent de bioxid de carbon cu viteza de 120 bule/min, vasul *1* cu hidroxid de potasiu aflîndu-se pe masă; apoi, lăsînd deschis robinetul superior al azotometrului, se ridică vasul cu hidroxid de potasiu, pînă ce azotometrul se umple cu soluţie. Se închide robinetul, se coboară vasul *1* pe masă, şi se stabileşte viteza de trecere a bioxidului de carbon în azotometru la 60 bule/min. Dacă nu s-a realizat evacuarea completă a aerului (ceea ce se observă prin formare de microbule care se ridică foarte încet, practic absorbindu-se), se deschide robinetul superior al azotometrului, soluţia de hidroxid de potasiu scurgîndu-se în vasul *1*. Se trece bioxid de carbon încă 3—5 min, după care se verifică din nou evacuarea aerului. Prezenţa bulelor mari de gaz arată că bioxidul de carbon este insuficient de pur, că marmura conţine aer sau că nu s-a înlăturat complet aerul din apa-

Scanned with OKEN Scanner

ratul Kipp. Cînd în azotometru apar numai microbule de gaz, se începe încălzirea cu toate trei cuptoarele, în curent de bioxid de carbon. Prin deplasarea cuptorului *3* se face calcinarea pe toată lungimea tubului timp de 30 min, apoi capătul subțire al tubului de combustie se astupă și se lasă să se răcească în atmosferă de bioxid de carbon (în timpul pauzelor mai mari tubul se lasă sub presiune de bioxid de carbon).

Tehnica de lucru. Proba (20—30 mg) se cîntărește într-o fiolă de cîntărire, cu lungimea de 50 mm și cu diametrul de 12 mm, prevăzut cu șlif. În fiolă se introduce, după cîntărirea substanței, un strat de 20 mm de oxid de cupru pulbere, apoi fiola se închide și se agită puternic.

Se închide robinetul aparatului Kipp, se desface tubul de combustie și se introduce cu o pîlnie specială pe rînd; un strat de 30 mm oxid de cupru sub formă de fire, un strat de 20 mm oxid de cupru pulbere și conținutul fiolei. În fiolă se introduce de trei ori oxid de cupru pulbere, ca siguranță că nu rămîne substanță aderată la pereți. Pentru aceasta, de fiecare dată se adaugă în fiolă un strat de oxid de cupru de 10 mm, se agită și se introduce în tubul de combustie. La sfîrșit se introduce un strat de 30 mm de oxid de cupru sub formă de fire. Menținînd tubul în poziție orizontală se lovește ușor de masă, pentru a se forma canalul pentru trecerea gazului în timpul analizei.

Tubul astfel pregătit se montează ca în figura *5* și timp de 2—3 min se trece bioxid de carbon. Apoi, se închide robinetul inferior al azotometrului și se ridică vasul *1* pentru al umple cu soluția de hidroxid de potasiu azotometrul (robinetul superior al azotometrului fiind deschis). Deschizînd robinetul inferior, în azotometru trec microbule. Cu ajutorul robinetului *6* se stabilește viteza de trecere de 60 bule/min. Dacă nu se obțin microbule, se trece soluția de hidroxid de potasiu în vasul *1* și se continuă timp de 3—4 min evacuarea urmelor de aer. După ce aerul este complet evacuat, se începe încălzirea cuptorului *4* la temperatura de 700°C și a cuptorului *5* la temperatura 200—300°C. Cînd tubul se încălzește la roșu, se închide robinetul inferior și ridicînd vasul *1* se îndepărtează urmele de aer din azotometru. Se coboară vasul *1* și se deschide robinetul inferior, verificînd viteza de trecere a gazului (60 bule/min). Apoi se închide robinetul aparatului Kipp și se conectează cuptorul *5*, care trebuie să se afle la o distanță de 30 mm de umplutura tubului. Cuptorul *5* se deplasează încet spre cuptorul *4* astfel ca gazul care intră în azotometru să treacă cu viteza de 60 bule/min.

Scanned with OKEN Scanner

De fiecare dată, cuptorul 5 trebuie deplasat cu cel mult 3 mm. În momentul în care cele două cuptoare sînt apropiate, combustia este terminată și se deschide complet robinetul aparatului Kipp, trecînd bioxid de carbon pînă ce apar microbule. Atunci se închide robinetul inferior și se desface legătura azotometrului cu tubul de combustie. Tubul de combustie se astupă așa cum s-a mai arătat. Vasul *1* se ridică pentru ca soluția de hidroxid de potasiu să fie la același nivel (în vas și în azotomotru), fixînd un termometru pentru citirea temperaturilor. După 15 min, se citește volumul, notînd presiunea atmosferică și temperatura. Din valoarea obținută se scade corecția privind adeziunea soluției la pereții de sticlă ai tubului (1% în metoda micro și 2% la metoda semimicro).

Metoda Kjeldahl. Metoda Kjeldahl pentru dozarea azotului, în forma propusă inițial, avea utilizări limitate. Prin modificările și completările aduse, această metodă a devenit foarte utilă, în special în cazurile în care azotul se găsește în soluții apoase, la care nu se poate aplica metoda Dumas adaptată pentru micro sau semimicro-analize.

Aplicațiile metodei Kjeldahl sînt importante și larg dezbătute în literatura de specialitate, deși domeniul de aplicare este mult mai restrîns decît în cazul metodei Dumas.

Adaosul de oxidanți sau de catalizatori la acidul sulfuric accelerează oxidarea substanței organice. S-au propus în acest scop acidul cloric, apa oxigenată, sulfatul de cupru și mercurul.

Temperatura de descompunere are un rol important; de aceea, se utilizează, fără să conducă la rezultate mai mici, adaosul de sulfat de potasiu. În acest caz, temperatura este de peste 380°C, iar descompunerea durează, de obicei, 15 min.

Se recomandă utilizarea unui balon Kjeldahl cu șlif, în care să se facă apoi distilarea amoniacului.

F. Pilch a adaptat metoda Kjeldahl la determinările micro, iar J. K. Parnas și R. Wagner au perfecționat aparatul de distilare a amoniacului.

Deși au fost propuse și alte procedee de antrenare a amoniacului (antrenarea cu aer în vid), distilarea în curent de vapori de apă este metoda cea mai preferabilă.

Determinarea cantitativă a amoniacului rezultat se poate face alcalimetric, iodometric, potențiometric sau colorimetric.

Alcalimetric, amoniacul se poate doza prin captarea sa în soluție de HCl 0,1 *n* lipsită de bioxid de carbon, al cărei exces este titrat cu hidroxid de sodiu lipsit de bioxid de carbon, în prezența roșului de metil. Se poate utiliza, de asemenea, soluție de acid boric

Scanned with OKEN Scanner

4% al cărui exces este titrat cu alcalii în prezența roșului de metil.

Iodometric, amoniacul se determină prin captare în soluție de acid sulfuric 0,01 *n* și iodat de potasiu cu roșu de metil care să indice excesul de acid. După terminarea distilării se adaugă puțină iodură de potasiu, iar iodul eliberat din reacție se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,005 *n*, în prezența amidonului:

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Potențiometric, amoniacul se dozează prin absorbție în soluție de acid boric 4%. După diluare la 150 ml, se măsoară *p*H-ul și comparînd cu o curbă etalon se poate determina conținutul de amoniac. De asemenea, s-au elaborat diferite metode colorimetrice.

Tehnica de lucru. Pentru descompunerea substanței organice cu acid sulfuric se utilizează baloane Kjeldahl de 100 ml din sticlă jena.

Se introduc în balonul Kjeldahl aproximativ 20 mg material fibros, mărunțit, purificat (folosind cîntărirea prin diferență cu tub de cîntărire) se adaugă 4—5 ml acid sulfuric concentrat, un vîrf de cuțit de sulfat de potasiu, pentru ridicarea temperaturii de fierbere și catalizatorul. Drept catalizator se recomandă clorura de platină, clorura de paladiu, oxidul de cupru, sulfatul de cupru, oxidul de mercur, seleniul, clorura de seleniu etc. În multe laboratoare se utilizează exclusiv seleniul și anume cca 2—3 mg la o analiză. Accelerarea reacției de descompunere se poate realiza din adăugarea (după o răcire prealabilă) de cîteva picături de perhidrol care să nu conțină (ca stabilizator) uree. De obicei, timpul de analiză este de 15—20 min.

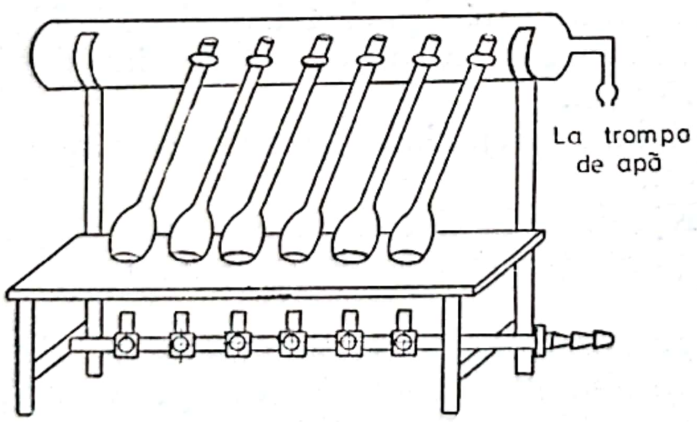


Fig. 6. Suport pentru baloane Kjeldahl, utilizat la analizele în serie.

Încălzirea balonului se poate face pe o sită de azbest sau, în cazul analizelor în serie pe un suport comun (fig. 6), care să asigure completa evacuare a gazelor rezultate.

După descompunere se adaugă 5—10 ml apă. Pentru distilarea amoniacului se utilizează instalația Parnas—Wagner (fig. 7).

Prin pîlnia 5, prevăzută cu clema 2, se introduce, după diluare cu apă, conținutul balonului Kjeldahl, după care se clătește cu apă.

Scanned with OKEN Scanner

Apoi, se introduce tubul refrigerentului în vasul *6* (fig. 7) cu acid clorhidric și prin pîlnia *5* se adaugă 30 ml soluție de NaOH 30%. Se trece un curent de vapori de apă din generatorul *1*, timp de 5 min, pentru a antrena amoniacul rezultat, apoi tubul *8* al refrigerentului se scoate din soluție și se continuă cîteva minute trecerea de vapori de apă, după care se spală tubul cu puțină apă. Fără să se demonteze instalația, stingînd becul care încălzește generatorul de vapori *1*, soluția din balonul *7* este sifonată în condensatorul *4*, de unde poate fi evacuată. Se spală cu apă introdusă prin pîlnia *3* după care instalația se poate considera pregătită pentru o nouă antrenare cu vapori.

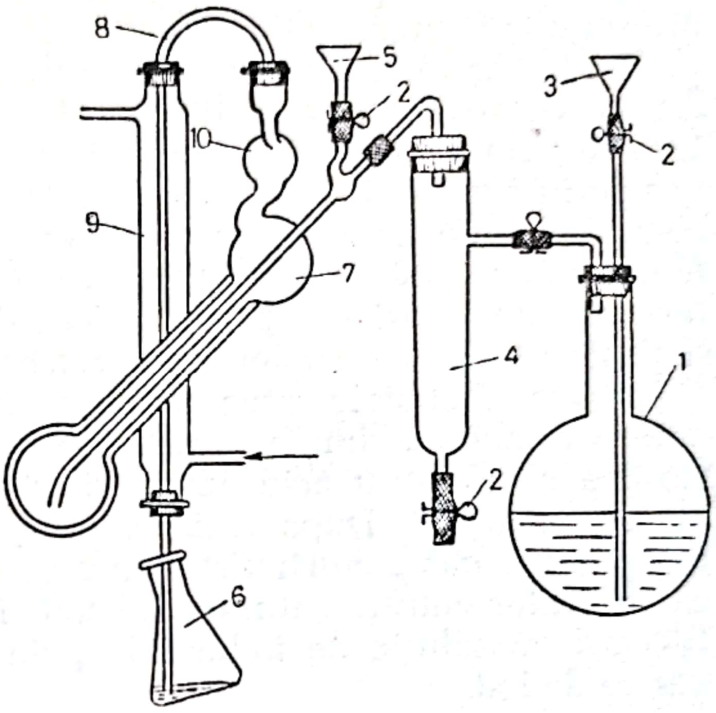


Fig. 7. Schema instalației Parnas-Wagner pentru determinarea micro și semimicro a azotului, prin metoda Kjeldahl.

Pentru titrare se utilizează biurete de 5 ml cu diviziuni de 0,01 ml putîndu-se utiliza soluții decinormale. Determinarea excesului de acid clorhidric se poate realiza prin titrare cu soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 *n* a iodului pus în libertate de către acidul clorhidric, după adăugarea de iodură și iodat de potasiu. Titrarea se face în prezența roșului de metil, iar spre sfîrșitul titrării se adaugă soluție de amidon.

d. *Determinarea clorului*

Ca și în cazul celorlalte elemente, pentru dozarea halogenilor prin metodele volumetrice sau gravimetrice cunoscute, este necesară trecerea substanței în stare ionică. Toate metodele de determinare constau din două părți distincte: descompunerea substanței organice și determinarea cantitativă a ionului halogen.

Metodele de descompunere a substanței organice se bazează pe două reacții fundamentale din chimia organică: oxidarea și reducerea.

Determinarea cantitativă a clorului se poate face gravimetric, volumetric sau potențiometric.

Scanned with OKEN Scanner

F. Pregl a utilizat pentru microanaliză dozarea sub formă de clorură de argint, metoda dînd rezultate foarte exacte.

Metoda de determinare volumetrică prin titrare, după Volhard, nu este suficient de precisă pentru microanaliză deoarece schimbarea culorii, prin titrare cu azotat de argint, este puțin sensibilă și cere multă experiență. Este mult mai recomandabilă titrarea în prezența indicatorilor de absorbție-fluoresceină.

O altă metodă utilizată la determinarea clorurilor rezultate prin combustie se bazează pe titrarea lor cu soluție de azotat de mercur în prezența difenilcarbazidei simetrice $(C_6H_5—NH\cdot NH)_2CO$. Prin titrare în soluție de acid azotic se formează clorură mercurică puțin disociată. Cînd în soluție este un exces de ion Hg^{2+}, în prezența difenilcarbazidei simetrice apare o coloratie albastră-violetă, datorită formării unei sări complexe a difenilcarbazidei cu mercur. Reacția se poate utiliza pentru determinarea cantităților foarte mici de cloruri.

Dintre metodele microanalitice de dozare a clorului se poate aminti o metodă simplă, care constă în tratarea soluției care conține clorură alcalină cu acid azotic și cu un exces de soluție titrată de azotat de argint. După tratare, soluția se fierbe pînă la coagularea completă a halogenurii de argint se filtrează, se adaugă amidon și ca indicator soluție saturată de iod. Excesul de azotat de argint se titrează cu soluție de iodură de potasiu pînă la apariția culorii albastre de iod.

Determinarea micro a clorului prin metoda Carius. În principiu, substanța organică este oxidată cu acid azotic concentrat într-o fiolă cu pereții groși, închisă la flacără.

Ca aparatură se utilizează un tub de sticlă gros, rezistent la încălzire și la presiune și o instalație de filtrare.

Tehnica de lucru. Într-o fiolă pregătită pentru închidere la flacără se introduc 0,3 ml acid azotic (d=1,4) și 0,05—0,1 g azotat de argint; apoi, în fiolă se introduce tubul capilar care conține materialul fibros pe peretele fiolei, astfel încît capilarul să nu pătrundă în lichid. Se închide la flacără cît mai uniform posibil și se agită, pentru introducerea tubului capilar cu substanță, la fundul fiolei.

În cazul micrometodelor se preferă temperaturile mai ridicate și durate de timp mai mari, întrucît tuburile utilizate pentru oxidare rezistă la spargere și se utilizează cantități mici de substanță. După răcire, fiola se deschide, întîi prin încălzirea cu o flacără puternică pentru a înlătura excesul de presiune, apoi se zgîrie cu cuțit de tăiat sticlă și se punctează cu vîrf de sticlă înroșit la flacără, obținîndu-se în felul acesta o epruvetă care conține halogenură de argint și acid azotic.

Scanned with OKEN Scanner

Se filtrează cu ajutorul dispozitivului automat pe un filtru, de preferință cu placă poroasă, care permite reținerea completă a halogenurii de argint. Se spală apoi cu apă acidulată cu acid azotic și în final alcool etilic.

Filtrul cu precipitat se introduce în etuvă și se menține la temperatura de 105—110°C în vid de 15—20 mm Hg. După răcire, se cîntărește; prin diferență se calculează cantitatea de halogenură de argint rezultată. Filtrul poate fi folosit în mai multe analize. Cînd s-a acumulat prea multă halogenură de argint, aceasta se poate dizolva în acid sulfuric sau în soluție de cianură de potasiu, pentru aducerea filtrului în stare de refolosire. Metoda este destul de precisă, însă necesită timp îndelungat, în special pentru oxidarea completă.

Reactivi: acid azotic concentrat cu densitatea 1,4, sinehalogen. Dacă conține totuși halogeni, se distilă într-o retortă în care s-a adăugat azotat de argint. În retortă se introduce un tub capilar prin care se trece bioxid de carbon spălat într-o soluție de bicarbonat de sodiu.

Se recomandă ca toți reactivii (chiar apa distilată și alcoolul) să fie controlați, să nu conțină ioni de clor.

e. *Determinarea sulfului*

Trecerea sulfului în stare ionică se poate face pe cale oxidativă, cînd sulful trece în SO_4^{2-}, sau pe cale reductivă, cînd se formează S^{2-}. În prezent, o importanță deosebită prezintă determinarea sulfului prin metoda Schöniger.

O dozare microanalitică simplă este metoda lui Stragand și Safford, prin care substanța organică este arsă în tub de sticlă, în prezența catalizatorului de platină, oxizii de sulf fiind absorbiți cantitativ de o sită de argint încălzită la temperatura de 450°C. Conținutul în sulf se calculează avînd în vedere creșterea de masă a argintului.

M. Vécéra folosește dizolvarea sulfatului de argint format pe suprafața metalului, determinînd apoi în soluție conținutul de sulf. Deoarece coeficientul de transformare a sulfului în sulfați de bariu este foarte convenabil, se recomandă determinarea gravimetrică sub această formă.

Pentru accelerarea depunerii precipitatului de sulfat de bariu se utilizează diferite adaosuri, ca: alcool etilic sau amilic, acid picric etc. Filtrarea se face fie pe creuzet filtrant, fie pe pîlnie micro cu placă poroasă, iar uscarea se poate face la temperatura de 150°C, nefiind nevoie de calcinare.

Scanned with OKEN Scanner

În analizele în serie se utilizează o metodă volumetrică mai rapidă de determinarea ionilor SO_4^{2-}, prin titrare cu hidroxid de potasiu. În multe cazuri se utilizează titrarea directă cu soluție de clorură de bariu, în prezența tetrahidroxichinonei sau a torinei.

Metoda se bazează pe aceea că indicatorul, în prezența unui exces de clorură de bariu la pH=7, formează cu ionii de bariu un lac roșu.

De aceea, la punctul de echivalență, culoarea soluției se schimbă de la galben la roșu-portocaliu. Virajul se poate observa în prezența unei soluții martor.

Ionul sulfat se poate determina iodometric. Se adaugă în soluția de analizat, care conține ionii SO_4^{2-}, un mic exces de iodat de bariu solid (pH=3). Se filtrează sulfatul de bariu și iodatul de bariu în exces. În aceste condiții, solubilitatea iodatului de bariu este neglijabilă. După filtrare, în soluție rămîn numai ionii IO_3 rezultați prin interacțiunea iodatului de bariu cu ionii sulfat. În soluție se adaugă iodură de potasiu și acid sulfuric și se titrează cu tiosulfat de sodiu. În determinările bazate pe formarea ionului S^{2-}, reducerea se face fie catalitic în prezența platinei, fie cu metale alcaline ca sodiu și potasiu.

W. Zimmermann oxidează hidrogenul sulfurat cu o cantitate cunoscută de iodat de potasiu, determinînd iodometric excesul acestuia.

M. O. Korșun și N. E. Ghelman determină iodometric ionii S^{2-} formați prin reducere. De exemplu, hidrogenul sulfurat rezultat prin hidrogenarea catalitică se absoarbe în soluție de sulfat de zinc și acetat de sodiu, iar sulfura de zinc rezultată se determină iodometric, fără a se filtra:

$$ZnS + I_2 + 2HCl \rightarrow S + 2HI + ZnCl_2.$$

Alți autori utilizează absorbția hidrogenului sulfurat în soluție de azotat de argint. Sulfura de argint precipitată se separă prin filtrare, iar în soluție se determină excesul de azotat de argint.

Determinarea sulfului prin combustie în bomba calorimetrică micro. Ca aparatură se utilizează bomba calorimetrică micro, care este aproximativ de 10 ori mai mică decît cea utilizată în determinările calorimetrice, fiind confecționată din oțel inoxidabil, cu diametrul de 60 mm și înălțimea de 70 mm.

Tehnica de lucru. În creuzet se cîntăresc 0,02—0,03 g probă de analizat, se adaugă cîteva picături de ulei de parafină lipsit de sulf și se agită cu o sîrmă de platină, care rămîne în bombă (volumul nacelei trebuie să fie de cca 10 ori mai mare decît masa probei de

Scanned with OKEN Scanner

analizat). Creuzetul se introduce în bombă, a cărei pereți interiori sînt umeziți cu 2 ml soluție de carbonat de sodiu 1%. După ce se face legătura printr-un fir de platină între spirala de platină și substanță, se închide etanș. Bomba se umple cu oxigen la 40 at. Se verifică sub apă distilată dacă închiderea este etanșă și se conectează curentul electric. După 10 min se dă drumul cu foarte mare atenție timp de 1 min curentului de oxigen și se deschide bomba. În bombă nu trebuie să fi rămas substanță nearsă sau funingine. În caz contrar, analiza se repetă. După deschiderea bombei, aceasta și creuzetul se spală cu apă distilată fierbinte (cca 100 ml), adunînd toată soluția într-un pahar de 150 ml. Creuzetul se introduce într-un pahar de 20 ml, în care se adaugă 5 ml acid clorhidric concentrat și apă, astfel încît creuzetul să fie cufundat complet, și se încălzește timp de 3—4 min, pînă aproape de fierbere. Conținutul creuzetului și al paharului este trecut într-un vas cu soluție alcalină, în care se adaugă 1 ml soluție saturată de apă de brom, apoi se evaporă la 10 ml.

În soluția obținută se determină ionii SO_4^{2-} prin metoda gravimetrică, volumetrică, complexometrică sau potențiometrică.

2. Determinarea compoziției fibrelor naturale vegetale

Fibrele naturale vegetale sînt alcătuite din celuloză ca substanță de bază. La aceasta se adaugă impuritățile naturale organice și anorganice. Determinarea cantitativă a acestor însoțitori naturali este

Tabelul 1

Compoziția fibrelor textile naturale de origine vegetală

Fibra	Substanțe minerale %	Ceruri grăsimi răşini %	Substanțe pectice %	Lignină %	Substanțe azotoase %	Celuloză %	Observații
Bumbac	0,45	0,63	1,92	0,34	0,53	96,13	Cea mai pură celuloză nativă
In	1,6	1,9	2,1	2,6	4,4	87,4	Pectoceluloză
Cînepă	0,84	0,56	9,3	—	4,5	84,8	Pectoceluloză
Iută	1	0,4	11,8	—	9,8	77	Lignoceluloză
Manila	1	1	15,2	—	5,0	77,8	Pectoceluloză

Scanned with OKEN Scanner

deosebit de importantă pentru fibrele din bumbac și liberiene, deoarece îndepărtarea lor constituie obiectivul principal al operațiilor de curățire și albire și ajută la stabilirea valorii tehnice a fibrelor.

Compoziția chimică aproximativă a fibrelor vegetale în stare nativă este dată în tabelul 1.

a. *Determinarea substanțelor minerale.*

Determinarea substanțelor minerale constă în calcinarea uscată la temperatura de 700°C a fibrelor și în cîntărirea substanțelor minerale obținute.

Tehnica de lucru. Se presează 5—10 g fibre sub formă de pastile de 0,5 g și se usucă în etuvă la temperatura de 105°C, pînă la masă constantă. Se trec pastilele în creuzetul de platină care a fost în prealabil calcinat la temperatura de 700°C și cîntărit. Se așază pe un trepied și se încălzește la flacăra unui bec. Încălzirea se face la început cu flacără mică. Cînd nu se mai degajă fum și produse combustibile se mărește puțin flacăra în așa fel încît fundul creuzetului să nu fie decît slab colorat în roșu închis. La această temperatură cărbunele arde cu slabă incandescență. Procedînd astfel, se împiedică topirea sărurilor ușor fuzibile conținute în cenușe. Se introduce apoi, în cuptorul de calcinare la temperatura de 700°C. Urmează răcirea creuzetului cu cenușă în exicator, timp de 30 min. În cazul cînd au rămas urme de substanță necalcinată, cenușa se tratează cu 5 ml acid sulfuric *M*, se evaporă pe baie de apă și se calcinează pînă la masă constantă.

Conținutul de cenușă, raportat la substanța uscată, se calculează cu ajutorul formulei:

$$\% \text{ cenușă} = \frac{M_r}{M_f} \cdot 100,$$

în care:

M_r este masa reziduului obținut prin calcinare, în g;

M_f — masa fibrelor luate pentru analiză, în g.

b. *Determinarea compoziției cenușii*

Substanțele minerale din fibre se dozează, indiferent de constituția lor, ca „cenușe". Metoda este suficient de exactă pentru caracterizarea fibrelor din acest punct de vedere.

În cenușă se găsesc în funcție de natura fibrei vegetale: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Mn, Cu etc.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea cantitativă a acestor componenți din cenușă se parcurge succesiv schema de determinări ale: acidului silicic, sescvioxizilor (Al_2O_3, Fe_2O_3) CaO, MgO, Cu, Mn.

Pentru determinarea compoziției chimice a cenușei este necesar a se calcina aproximativ 50 g fibră absolut uscată, la temperatura de 700°C într-un creuzet de platină. Dacă arderea se face în creuzet de platină, rezultatele vor fi mai exacte, decît în cazul folosirii creuzetului de porțelan, deoarece materialul din care este acesta confecționat reacționează la o anumită temperatură. Pentru ușurarea arderii se poate întrebuința azotatul de amoniu, care la temperatura la care se face determinarea se descompune și dă oxigen în stare născîndă, care mărește viteza procesului de ardere. Din azotat de amoniu, prin descompunere rezultă numai produse gazoase; astfel, rezultatele nu sînt influențate de acest adaos. Rezultatele analizei cenușei se exprimă în procente de oxizi, fără să se mai transforme în sărurile respective, deoarece nu se poate spune ceva sigur asupra felului cum elementele sînt combinate în fibre.

Determinarea bioxidului de siliciu. În principiu, silicea din cenușă este insolubilizată și parțial deshidratată în prezența acidului clorhidric. Calcinarea completează deshidratarea. Prin acțiunea acidului fluorhidric, silicea este apoi volatilizată sub formă de acid fluorosilicic. După o nouă calcinare, pierderea de masă corespunde cantității de silice pură, conținute.

Tehnica de lucru. Cenușa obținută prin calcinarea materialului fibros se dizolvă în 10 ml amestec oxidant, format din trei volume acid azotic concentrat și un volum acid clorhidric concentrat.

Se trece conținutul creuzetului de platină într-o capsulă de sticlă Jena, spălîndu-se încă cu 10 ml amestec oxidant. Se acoperă capsula cu o sticlă de ceas și se lasă să stea timp de 60 min, apoi se evaporă conținutul capsulei pînă la sec pe baia de apă.

Reziduul obținut se umezește cu 5 ml acid clorhidric (d=1,12), aducîndu-se din nou la semn pe baia de apă (reziduul care era portocaliu trece în galben). La ultima evaporare, cînd soluția ajunge la consistență siropoasă, se amestecă cu bagheta, pentru a se ușura evaporarea și pentru a se evita aglomerări care să rețină acidul clorhidric. Capsula se ține pe baia de apă pînă cînd nu mai miroase a acid clorhidric, apoi se acoperă cu o sticlă de ceas și se introduce în etuvă la temperatura de 120°C, unde se menține timp de 2 ore.

Capsula se lasă să se răcească, se umezește conținutul cu cca 10 ml acid clorhidric 37%, se acoperă cu sticlă de ceas și se lasă în repaus cca 20 min la temperatura camerei. Se adaugă cca 50 ml apă distilată fierbinte, se amestecă cu bagheta, se lasă ca precipitatul de acid

Scanned with OKEN Scanner

silicic să se depună (cca 2 min) și se filtrează printr-un filtru cantitativ cu bandă albastră. Filtratul se prinde într-un pahar de laborator de 600 ml și cu ajutorul apei fierbinți se trece pe filtru acidul silicic din capsulă. Se continuă spălarea cu apă fierbinte, pînă la dispariția ionului clor (reacție calitativă cu azotat de argint). Filtrul cu precipitat de acid salicilic (filtrul *1*) se acoperă cu o sticlă de ceas și se păstrează.

Filtratul din pahar se trece cantitativ în capsulă, se evaporă pe baie de apă, se umezește cu acid clorhidric 37% și se ține pe baia de apă pînă la dispariția mirosului de acid clorhidric. Capsula se introduce în etuvă la temperatura de 120°C unde se ține timp de o oră. Se scoate capsula din etuvă și se lasă să se răcească, se umezește conținutul cu cca 10 ml acid clorhidric 37% și se lasă în repaus cca 20 min. Se adaugă 50 ml apă distilată fierbinte, se filtrează printr-un filtru cantitativ cu bandă albastră (filtrul *2*) și se spală pînă la dispariția atît a ionului clor (proba cu azotat de argint), cît și a ionului Fe^{3+} (proba cu sulfocianură de amoniu), care dă o colorație roz în prezența lui.

Filtratul se prinde într-un pahar de laborator de 600 ml și servește la determinarea Al, Fe, Ti, Co, Mg (filtratul *1*). Cele două filtre (*1* și *2*) care conțin acid silicic se introduc într-un creuzet de platină adus în prealabil la masă constantă, se usucă cu atenție și se calcinează, mai întîi la flacăra unui bec de gaz, apoi în cuptorul de calcinare la temperatura de 1 000—1 100°C. Pentru a nu se pierde eventualele urme de sescvioxizi, după răcire, bioxidul de siliciu se umezește cu 1 ml acid sulfuric 48%, se adaugă treptat cca 15 ml acid fluorhidric 40% și se evaporă cu foarte multă atenție, așezînd creuzetul pe triunghi și aceasta pe o sită de azbest (se recomandă folosirea acestui dispozitiv și nu folosirea unei băi de nisip, încălzită electric sau cu gaz, deoarece evaporarea acidului fluorhidric este o operație delicată și periculoasă, pentru care trebuie folosit un sistem de încălzire special). Se evaporă la sec, continuînd cu încălzirea pînă la dispariția vaporilor albi de anhidridă sulfurică. Se calcinează creuzetul mai întîi la bec de gaz și apoi în cuptorul de calcinare pînă la masă constantă.

$$\% \, SiO_2 = \frac{M_1 - M_2}{M} \cdot 100,$$

în care:

M este masa fibrei absolut uscate luate pentru determinare, în g;

M_1 — masa acidului silicic cu impurități, în g;

M_2 — masa impurităților obținute după volatilizarea acidului silicic, în g.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: acid clorhidric conc.p.a. d=1,19; d=1,12 (2 volume acid clorhidric d=1,19+1 volum apă distilată); acid azotic conc. p.a. d=1,42, acid fluorhidric conc. p.a., acid azotic 1% și sulfocianură de amoniu 5%.

Determinarea sumei sescvioxizilor. Principiul metodei se bazează pe acțiunea amoniacului asupra sărurilor de fier și de aluminiu, precipitînd hidroxizii acestor metale și făcînd posibilă separarea lor din soluție. Prin calcinare, hidroxizii trec în oxizi:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Tehnica de lucru. Reziduul din creuzetul de platină, obținut după volatilizarea bioxidului de siliciu cu acid fluorhidric, se amestecă cu cca 2 g sulfat acid de potasiu și se dezagregă. Dezagregarea trebuie condusă cu foarte multă atenție și anume încălzind încet la început (pînă la apariția vaporilor albi de SO_3) cu flacără mică.

Încălzirea se continuă cu flacără din ce în ce mai puternică, pînă cînd tot reziduul se dezagregă. În acest caz, prin topire se formează sulfatul de aluminiu și sulfatul de fier. Topitura se scoate și se descompune cu acid sulfuric într-un pahar de 150 ml. Soluția obținută se trece cantitativ în balon cotat de 500 ml, care conține filtratul (*1* și *2*) păstrat de la determinarea acidului silicic. Se iau 200 ml soluție din balon. Fierul trebuie să fie în soluție sub formă de ion trivalent. De aceea, înainte de a începe precipitarea, se oxidează Fe^{2+} la Fe^{3+}, cu puțin acid azotic sau apă de brom, apoi se adaugă clorură de amoniu, electrolit ce ușurează trecerea precipitatului coloidal sub formă de gel. Se încălzește soluția la temperatura de 70—80°C și se adaugă amoniac picătură cu picătură, agitînd continuu cu bagheta, pînă cînd soluția miroase slab a amoniac.

Prin adăugarea unui exces de amoniac, precipită calciul și magneziul, iar aluminiul trece sub formă de complecși amoniacali solubili. De aceea, trebuie adăugat amoniac în cantitatea necesară precipitării, și, se recomandă, în prezența roșului de metil. Se așază paharul pe o baie de apă caldă, pînă cînd precipitatul se aglomerează și se depune. Se filtrează printr-un filtru cantitativ cu bandă albă și se spală cu o soluție fierbinte de azotat de amoniu 1% pentru a se împiedica solubilizarea precipitatului coloidal prin peptizare. Azotatul de amoniu este un electrolit, constituind în același timp un protector al gelului. Tot timpul, filtrul cu precipitat trebuie să fie plin cu soluție. Precipitatul cu hîrtie de filtru se introduce în paharul în care s-a făcut precipitarea, se dizolvă în 10 ml acid clorhidric 37%, se diluează pînă la 150 ml, se adaugă cca 0,2 g clorură

de amoniu, se încălzește la temperatura de 70—80°C și se repetă precipitarea ca mai sus.

Se filtrează cantitativ prin filtrul cu bandă albă, filtratul prinzîndu-se în același pahar în care s-a făcut prima filtrare. Cele două filtrate vor fi folosite pentru determinarea calciului și magneziului (filtratul 2). Precipitatul se spală cu soluție de azotat de amoniu 1% și cu 2—3 picături amoniac fierbinte, pînă la dispariția ionului de clor. Filtrul cu precipitat se introduce în creuzet de platină, se calcinează la flacăra unui bec pe sită de azbest și apoi la cuptorul de calcinare, pînă la masă constantă. După calcinare, creuzetul se introduce într-un exicator unde se ține 30 minute și apoi se cîntărește.

$$\% R_2O_3 = \frac{M_1 \cdot 2{,}5}{M} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului obținut prin calcinare, în g;

M — masa fibrelor luate pentru analiză, în g.

Reactivi: sulfat acid de potasiu p.a., acid azotic p.a., clorură de amoniu p.a., amoniac concentrat p.a., azotat de amoniu p.a.

Determinarea fierului (prin metoda permanganometrică) se bazează pe proprietatea clorurei stanoase de a reduce sărurile de fier trivalent, în mediu de acid clorhidric:

$$2Fe^{+++} + SnCl_2 + 2Cl^- = 2Fe^{++} + SnCl_4.$$

Clorura stanoasă ($SnCl_2$) adăugată în exces, se oxidează apoi în $SnCl_4$ cu ajutorul unei soluții de clorură mercurică $HgCl_2$.

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2.$$

Se depune un precipitat de clorură mercuroasă, a cărui cantitate depinde de cantitatea de clorură stanoasă adăugată în exces, cantitate ce trebuie să fie foarte mică. La un exces mai mare de clorură stanoasă se separă un precipitat negru de mercur metalic și analiza se poate considera nereușită. La soluția obținută de clorură feroasă se adaugă un amestec de protecție pentru a se evita oxidarea, prin contactul acidului clorhidric conținut în soluție cu permanganat de potasiu cu care se oxidează clorura feroasă.

Tehnica de lucru. Din soluția aflată în balonul cotat de 500 ml se iau 200 ml soluție și se concentrează pe baie de nisip pînă la 50 ml. În soluția fierbinte se adaugă, picătură cu picătură și agi-

tînd în continuu, clorură stanoasă, pînă cînd soluția se decolorează; se mai adaugă cel mult două picături în exces. Se diluează cu apă distilată la 100 ml și se răcește puțin într-un curent de apă rece. Prin adăugare de 10 ml soluție mercurică se formează un precipitat alb de clorură mercuroasă, care se trece într-o capsulă mare de 1 000 ml. Se diluează la 600 ml, se răcește complet într-un curent de apă rece și se adaugă 25 ml sulfat manganos. Apoi se titrează cu permanganat de potasiu 0,1 *n*, pînă la apariția culorii roz-pal, care trebuie să persiste 30 s. Deoarece reactivii și apa distilată pot consuma și ei permanganatul de potasiu, trebuie să se facă o probă martor și să se stabilească cantitatea de permanganat de potasiu consumată de reactivi. Pentru efectuarea probei martor, într-un pahar cilindric se introduc 50 ml apă distilată și 5 ml acid clorhidric 37%. Soluția se aduce la fierbere, și se adaugă cu pipeta 2 picături de clorură stanoasă, se diluează la 100 ml, se adaugă 10 ml clorură mercurică, se diluează la 600 ml, se răcește puțin, se adaugă 25 ml reactiv Zimmermann-Reinhardt și se titrează cu permanganat de potasiu.

1 ml $KMnO_4$ 0,1 *n* corespunde la 0,007484 g Fe_2O_3.

$$\% Fe_2O_3 = \frac{0{,}007484\ (V - V_1) \cdot 2{,}5}{M} \cdot 100,$$

în care:

V este volumul $KMnO_4$ 0,1 n folosit la titrare, în ml;

V_1 — volumul $KMnO_4$ 0,1 n folosit la proba martor, în ml;

M — masa probei luate pentru analiză, în g.

Reactivi: clorură mercurică în soluție saturată la rece (5%); clorură stanoasă 12,5% (250 g clorură stanoasă se dizolvă în 200 ml acid clorhidric 37%, se încălzește la fierbere și se diluează cu apă la 2 000 ml); reactivul Zimmermann-Reinhardt (64 g sulfat de mangan cristalizat se introduc într-un pahar de 1 000 ml, se adaugă 300 ml apă distilată, se încălzește pînă la dizolvarea completă, se răcește soluția într-un curent de apă rece, se adaugă 130 ml acid sulfuric 97% picătură cu picătură, agitînd și răcind continuu și apoi se adaugă 130 ml acid fosforic 84%, d=1,74; se trece totul într-un balon cotat de 1 000 ml, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează); permanganat de potasiu 0,1 *n*.

Determinarea aluminiului se face prin scăderea conținutului de trioxid feric din sescvioxizi:

$$(Al_2O_3 + Fe_2O_3)\ \% - Fe_2O_3\ \% = Al_2O_3\ \%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea calciului prin metoda permanganometrică se bazează pe precipitarea calciului cu un exces de soluţie de acid oxalic şi amoniac:

$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 + 2NH_4OH = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O.$$

Se retitrează acidul oxalic cu soluţie de permanganat de potasiu. Reacţia are loc în mediu de acid sulfuric:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

Filtratul obţinut de la determinarea sescvioxizilor se acidulează cu acid clorhidric 37% în prezenţa metiloranjului şi se evaporă într-o capsulă pe baie de apă, pînă la 150—200 ml. Soluţia se trece într-un pahar cilindric de 400 ml, se încălzeşte la temperatura de 90°C, se adaugă 2 g oxalat de amoniu şi se precipită în interval de 1/2 oră cu amoniac, picătură cu picătură, pînă la reacţia alcalină şi apoi se adaugă 2 ml amoniac în exces, agitînd continuu. Se acoperă cu sticlă de ceas, se ţine 30 minute pe baia de apă, se lasă 4 ore în repaus, se filtrează prin filtru cu bandă albastră şi se spală de 3—4 ori cu soluţie rece de oxalat de amoniu 1‰.

Dizolvarea precipitatului de oxalat de calciu se face desfăcînd hîrtia de filtru pe marginea interioară a paharului în care s-a făcut precipitarea iniţială şi trecînd cu un curent de apă distilată oxalatul de calciu de pe hîrtie în pahar. Se spală hîrtia de filtru cu 10 ml acid clorhidric 18% şi apoi cu apă distilată. Se diluează la 150 ml şi se repetă operaţia de precipitare. Precipitatul obţinut se spală cu o soluţie slab amoniacală 1 : 5 000, fără adaos de oxalat de amoniu. Încercarea se face luînd 4—5 picături din filtrat într-o eprubetă în care se află 3—5 ml apă fierbinte (la temperatura de 80—90°C), acidulată cu 2—3 picături acid sulfuric 95% şi adăugînd o picătură de permanganat de potasiu 0,01 *n*. Dacă culoarea roz se menţine, spălarea precipitatului este terminată. În caz contrar, se continuă spălarea pînă la îndepărtarea completă a oxalatului de amoniu. Filtratul se păstrează pentru determinarea oxidului de magneziu (filtratul *3*). Se desface hîrtia de filtru cu precipitat pe marginea interioară a paharului în care s-a făcut precipitarea. Precipitatul de pe filtru se dizolvă în acid sulfuric 20%, care se adaugă picătură cu picătură cu o pipetă. Hîrtia de pe filtru se spală cu apă distilată în capsulă. Se încălzeşte la temperatura de 80—90°C şi se titrează cu permanganat de potasiu 0,01 *n* pînă la apariţia culorii roz, care persistă timp de 15—20 s.

Scanned with OKEN Scanner

1 ml $KMnO_4$ 0,01 *n* corespunde la 0,0002804 g CaO.

$$\% \text{ CaO} = \frac{0{,}0002804 \cdot V \cdot 2{,}5}{M} \cdot 100 = \frac{0{,}07\ V}{M},$$

în care:

V este volumul $KMnO_4$ folosit la titrare, în ml;

M — masa fibrelor luate pentru analiză, în g.

Reactivi: acid clorhidric 37% și 18%, acid sulfuric 97% și 20%, amoniac 25%, metiloranj 0,1%, oxalat de amoniu 1‰, cristalizat și permanganat de potasiu 0,1 *n* și 0,01 *n*.

Determinarea magneziului se efectuează în soluția acidulată de săruri de magneziu, căreia i se adaugă o soluție de fosfat disodic:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + 2NaCl.$$

Magneziul se precipită apoi cu amoniac:

$$MgHPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O.$$

Precipitatul se spală cu soluție diluată de amoniac și apoi cu azotat de amoniu, care face ca precipitatul să se afîneze la calcinare din cauza reacției:

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + NO_2.$$

Afînarea permite accesul aerului și o ardere mai bună a cărbunelui pe filtru; apoi precipitatul se usucă și se calcinează. Fosfatul de magneziu și amoniu se descompun:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Tehnica de lucru. După îndepărtarea calciului, filtratul conținînd multe săruri de amoniu care îngreunează precipitarea magneziului, este mai bine ca ele să fie îndepărtate. Pentru aceasta, filtratul rămas de la separarea calciului, se acidulează cu acid azotic 65%, la care se mai adaugă un exces de 2—3 ml și apoi 5 ml perhidrol. Soluția se evaporă și se calcinează ușor, pînă cînd „fumul" care se degajă prin descompunerea sărurilor de amoniu dispare aproape complet. Apoi, se dizolvă reziduul din capsulă în apă ușor acidulată cu acid clorhidric și se trece totul într-un pahar cilindric de 400 ml. Se adaugă fosfat acid de amoniu 10%, se aduce la fierbere și se adaugă amoniac pînă la reacție puternic alcalină, în prezența fenolftaleinei. Se adaugă încă 50 ml amoniac 12,5% și se agită puternic timp de 30 minute, frecînd cu bagheta pereții paharului, pînă ce precipită fosfatul de magneziu și amoniu. Se acoperă paharul cu sticlă de ceas și se ține minimum 12 ore în repos. Se filtrează prin filtru

cu bandă albastră, se spală cu amoniac 2,5%, pînă la reacţia negativă a ionului clor. Se introduce precipitatul cu hîrtie de filtru în creuzet şi se calcinează la temperatura de 1 000—1 100°C. Prin calcinare trece în pirofosfat de magneziu. Dacă precipitatul are pete negre, se adaugă 1—2 ml acid azotic concentrat, se pune creuzetul pe un inel la 1 cm distanţă de sită şi se încălzeşte pînă cînd începe să fiarbă, pentru a se evita stropirile. Se calcinează din nou.

1 g $Mg_2P_2O_7$ corespunde la 0,3621 g MgO

$$\% \text{ MgO} = \frac{0{,}3621 \cdot M_1 \cdot 2{,}5}{M} \cdot 100 = \frac{90\ M_1}{M},$$

în care:

M_1 este masa reziduului, în g;

M — masa fibrelor luate pentru analiză, în g.

Reactivi: acid azotic 65%, amoniac 12,5% şi 2,5%, fenolftaleină soluţie alcoolică 1%, fosfat acid de sodiu 10%, perhidrol p.a.

Determinarea conţinutului total de oxid de sodiu şi de oxid de potasiu se bazează pe tratarea cenuşei cu acid fluorhidric, obţinîndu-se fluoruri şi fluosilicaţi (AlF_3, CaF_2, Na_2SiF_6), apoi se tratează cu hidroxid de calciu, care reacţionează cu fluorurile şi fluosilicaţii, obţinîndu-se hidroxizii respectivi:

$$2MeF_3 + 3Ca(OH)_2 = 2Me(OH)_3 + 3CaF_2.$$

$$Na_2SiF_6 + 4Ca(OH)_2 = 2NaOH + 3CaF_2 + 3H_2O + CaSiO_3.$$

Prin acţiunea bioxidului de carbon, hidroxizii metalelor alcaline trec sub formă de carbonaţi, care pot fi determinaţi volumetric, prin titrarea cu HCl:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Tehnica de lucru. Cenuşa materialului fibros, obţinută prin calcinare uscată în creuzet de platină, se umezeşte cu cîteva picături de apă şi 5—10 ml acid fluorhidric şi se evaporă pînă la uscare, obţinîndu-se fluoruri şi fluosilicaţi (AlF_3, CaF_2, SiF_6^{2-}).

Reziduul se dizolvă în 25 ml apă fierbinte, la care se adaugă şi o picătură de fenolftaleină; apoi se adaugă oxid de calciu proaspăt calcinat, pînă ce soluţia se colorează în roşu şi 0,5 g oxid de calciu. Se acoperă capsula cu o sticlă de ceas şi se ţine pe baia de apă la fierbere, timp de o oră, agitîndu-se periodic.

Scanned with OKEN Scanner

După ce s-a adăugat oxidul de calciu, se trece totul într-o capsulă de porţelan şi se continuă încălzirea pe baia de apă. Hidroxidul de calciu format la tratarea oxidului de calciu cu apă reacţionează cu fluorurile şi fluosilicaţii, precipitînd astfel hidroxizii metalelor grele şi de magneziu, fluorura şi silicatul de calciu, carbonatul de calciu care se află în oxidul de calciu folosit şi trec în soluţie hidroxidul de sodiu şi hidroxidul de potasiu, alături de hidroxidul de calciu. După ce a stat pe baia de apă, precipitatul se filtrează şi se spală pe filtru cu apă fierbinte. În soluţie se trece un curent de bioxid de carbon timp de 5—10 min, apoi se încălzeşte la fierbere timp de 5—10 min.

Dacă la spălare se depune în soluţie un precipitat de carbonat de calciu, aceasta nu împiedică continuarea dozării. Prin acţiunea bioxidului de carbon se formează şi mai mult carbonat de calciu, care în parte se poate dizolva ca bicarbonat de calciu.

De aceea, se fierbe pentru a îndepărta excesul de bioxid de carbon şi pentru transformarea bicarbonatului de calciu solubil, în carbonat insolubil. Se filtrează carbonatul de calciu printr-un filtru cantitativ cu bandă albastră şi se spală cu apă fierbinte, lipsită de bioxid de carbon. În filtrat, elementele alcaline sînt conţinute acum sub formă de carbonat de sodiu şi potasiu. Soluţia se titrează cu acid clorhidric 0,1 *n*, în prezenţa metiloranjului.

Soluţia se păstrează pentru determinarea oxidului de potasiu. Suma oxizilor de sodiu şi de potasiu se exprimă în oxid de sodiu:

1 ml HCl 0,1 *n* corespunde la 0,0031 g Na_2O.

$$\% \ (K_2O+Na_2O)=\frac{0{,}0031 \cdot V}{M} \cdot 100,$$

în care:

M este masa probei luate pentru analiză, în g;

V — volumul acidului clorhidric 0,1 n folosit la titrare, în ml.

Determinarea oxidului de potasiu se face în soluţia care conţine clorura de sodiu şi clorura de potasiu, prin tratarea cu hexacobaltnitrit de sodiu; se obţine hexacobaltnitrit de potasiu.

Prin tratarea acestui complex cu permanganat de potasiu în mediu acid, nitritul este oxidat la nitrat şi adăugînd un exces de permanganat de potasiu, acesta se retitrează cu acid oxalic în mediu acid.

Tehnica de lucru. În soluţia titrată se adaugă 3—5 ml acid sulfuric concentrat, se evaporă la 50 ml şi se trece cantitativ într-o capsulă de platină. Se evaporă cu grijă pînă la sec şi apoi se calci-

nează pe flacăra unui bec de gaz. Conținutul capsulei se dizolvă în cîțiva ml de apă distilată, trecîndu-se cantitativ într-un pahar de laborator de 250 ml. Se evaporă pe baia de apă pînă la sec. Se adaugă 2 ml apă distilată și apoi un ml soluție de azotit de sodiu 50%, agitîndu-se cu o baghetă. Cu ajutorul unei pipete se introduc repede, în mijlocul paharului (nu pe margine) 2 ml clorură cobaltoasă și se amestecă cu bagheta timp de 1 min. Se acoperă cu o sticlă de ceas și se lasă în repaos 30 min. Se formează hexacobaltnitrit de potasiu, precipitat de culoare galbenă, care se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4, după încălzire prealabilă timp de 3 min. și după răcire. Se spală de 3 ori cu cîte 3 ml de sulfat de sodiu 2,5%. După ultima spălare se introduce creuzetul în paharul în care s-a făcut precipitarea, se acoperă cu apă distilată, se adaugă 2 ml acid sulfuric 47,8% și cu biureta se adaugă permanganat de potasiu 0,1 n, care oxidează nitritul la azotat, pînă cînd soluția rămîne colorată în roz puternic. Paharul se încălzește pe baia de apă la temperatura de cca 80°C. Îndată ce soluția rămîne slab colorată în roz și în același timp se observă că nu tot precipitatul gălbui de cobaltnitrit de potasiu s-a dizolvat, se adaugă din nou permanganat de potasiu 0,1 *n* pînă la coloraţie roz intens. Se încălzește din nou pe baie. Se repetă operația de dizolvare cu permanganat de potasiu, pînă la dizolvarea întregului precipitat galben. Se notează volumul de permanganat 0,1 *n* introdus în soluție. Excesul de permanganat 0,1 *n* se reduce cu acid oxalic 0,1 *n* în exces (după decolorarea soluției se mai adaugă în plus 1—2 ml acid oxalic). Se notează volumul de acid oxalic întrebuințat. Excesul de acid oxalic se oxidează cu permanganat de potasiu 0,1 *n*, titrîndu-se pînă la apariția culorii roz-pal, care trebuie să persiste 1 min. Se notează volumul de permanganat de potasiu 0,1 *n* folosit la oxidarea acidului oxalic.

1 ml $KMnO_4$ 0,1 *n* corespunde la 0,0008 g K_2O

$$\% \, K_2O = \frac{(V_1 + V_3 - V_2) \cdot 0{,}0008}{M} 100,$$

în care:

V_1 este volumul de $KMnO_4$ 0,1 *n* adăugat în exces pentru dizolvarea precipitatului de cobaltnitrit de potasiu, în ml;

V_2 — volumul de acid oxalic 0,1 *n* adăugat în exces la titrarea $KMnO_4$, în ml;

V_3 — volumul de $KMnO_4$ 0,1 *n* întrebuințat la titrarea exactă a excesului de acid oxalic, în ml;

M — masa cenușii luate pentru determinare, în g.

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscînd conținutul total de oxizi alcalini și conținutul de oxid de potasiu, se calculează conținutul de oxid de sodiu, cu relația de mai jos:

$$\% Na_2O = \% (Na_2O + K_2O) - 0{,}6596 \% K_2O,$$

în care:

$Na_2O + K_2O$ reprezintă conținutul total de oxizi de sodiu și potasiu exprimat în oxid de sodiu;

K_2O — conținutul de oxid de potasiu determinat;

0,6596 — factorul de transformare al oxidului de potasiu în oxid de sodiu.

Reactivi: acid clorhidric 0,1 *n*, acid fluorhidric 40%, acid oxalic 0,1 *n*, acid sulfuric 95%, 45%, azotit de sodiu 50%, bioxidul de carbon, clorură de cobalt, oxid de calciu proaspăt calcinat, permanganat de potasiu 0,1 *n*, sulfat de sodiu 0,1 (2,5%), metiloranj 0,1%, fenolftaleină soluție alcoolică 1%.

Determinarea clorurilor din cenușa materialului fibros se bazează pe tratarea acestuia cu acid azotic și precipitarea cu azotat de argint, excesul de azotat de argint fiind pus în evidență cu sulfocianură de amoniu, în prezența indicatorului feri-amoniacal:

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl \text{ (precipitat alb);}$$
$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN \text{ (precipitat alb);}$$
$$Fe^{+++} + SCN^- \longrightarrow Fe(SCN)_3 \text{ (colorație roșie).}$$

Tehnica de lucru. Se dizolvă cenușa în acid azotic concentrat (d=1,4) și se trece într-un pahar de 250 ml cu puțină apă distilată. Se mai adaugă 2—3 ml soluție din același acid, 10 ml azotat de argint măsurat exact, 5 ml eter etilic și se agită. Se adaugă apoi 1 ml alaun feriamoniacal. În soluție se titrează repede excesul de azotat de argint cu sulfocianură de amoniu, agitînd mereu pînă la apariția unei culori roșcate, care persistă 1 min.

1 ml $AgNO_3$ 0,1 n corespunde la 3,546 mg Cl.

Reactivi: azotat de argint 0,1 *n*, eter etilic p.a., soluție de alaun feriamoniacal (10 g alaun feriamoniacal se dizolvă în 50 ml apă distilată, se filtrează și în filtrat se adaugă picătură cu picătură acid azotic pînă la decolorare sau colorare slab gălbuie, apoi se aduce cu apă distilată la 100 ml), sulfocianură de amoniu 0,1 *n*.

Determinarea manganului prin metoda colorimetrică se bazează pe oxidarea manganului la acid permanganic cu ajutorul persulfatului de amoniu în prezența azotatului de argint drept catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită oxidării, soluția se colorează în roșu-violet, care se colorimetrează.

$$2Mn(NO_3)_2+5(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=$$
$$=5(NH_4)_2SO_4+5H_2SO_4+4HNO_3+2HMnO_4.$$

Tehnica de lucru. Se utilizează filtratul de la separarea silicei, din care se iau 100 ml, se adaugă 1 ml acid azotic concentrat, se evaporă din nou. Reziduul se reia cu 10 ml apă distilată fierbinte, slab acidulată cu acid azotic, și se încălzește la fierbere. Se adaugă 0,1 g persulfat de amoniu și se continuă fierberea. Se adaugă 1 ml azotat de argint, 0,5 g persulfat de amoniu și se fierbe pînă ce apare o colorație roz, în cazul prezenței manganului. Fierberea se continuă pînă ce ajunge la intensitatea maximă a manganului. Se răcește imediat, se aduce la balon cotat de 100 ml, se colorimetrează la fotocolorimetrul Pulfrich și se citește extincția. În același timp se colorimetrează și soluția etalon de mangan. Conținutul de mangan din soluția de analizat se calculează astfel:

$$C_x=\frac{E_x \cdot C_{et}}{E_{et}},$$

în care:

C_x este concentrația în mangan a soluției de analizat, în %;
C_{et} — concentrația în mangan a soluției etalon, în %;
E_{et} — extincția soluției etalon, în %;
E_x — extincția soluției de analizat, în %.

Reacțivi: acid azotic concentrat, azotat de argint 0,1 *n*, persulfat de amoniu anhidru pur, soluție etalon pentru mangan (se obține prin diluarea soluției de permanganat de potasiu 0,01 *n* în proporție de 1:10 volume); 1 ml soluție etalon corespunde la 0,01 g mangan.

Determinarea cuprului (colorimetric) constă în adăugarea de sulfocianură de potasiu alcalină și piridină pînă la obținerea unei coloratii verde-mazăre (datorită formării unei amine cu piridină), extragerea complexului cu cloroform și colorimetrare. Se calcinează materialul fibros, se insolubilizează silicea și se îndepărtează sescvioxizii prin metoda descrisă mai înainte.

Tehnica de lucru. Filtratul obținut după separarea sescvioxizilor se evaporă într-o capsulă de porțelan pînă la îndepărtarea amoniacului din soluție. Se acidulează cu acid clorhidric 10% și se trece cantitativ într-o pîlnie de separare de 50 ml. Se adaugă în pîlnie 5 picături de piridină și 2 picături de soluție de sulfocianură de

Scanned with OKEN Scanner

potasiu 20%, agitîndu-se puternic soluţia. După agitare, se adaugă 1 ml cloroform şi se agită din nou.

Stratul de cloroform separat la partea de jos a pîlniei de separare se trece în cuva colorimetrică şi se citeşte extincţia prin comparaţie cu soluţia etalon.

Conţinutul de cupru, raportat la soluţia etalon, se calculează după formula:

$$C_x = \frac{E_x \cdot C_{et}}{E_{et}},$$

în care:

C_x este concentraţia în cupru din soluţia de analizat, în %;

C_{et} — concentraţia în cupru din soluţia etalon, în %;

E_x — extincţia soluţiei de analizat;

E_{et} — extincţia soluţiei etalon.

Reactivi: soluţia etalon de cupru (se dizolvă în apă 0,1964 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi se aduce la balon cotat de 1 000. 1 ml din această soluţie conţine 0,0005 mg Cu); acid clorhidric 8%, 10%, 20% (d= =1,039, 1,049, 1,100); cloroform, piridină, sulfocianură de potasiu şi sulfat de cupru.

c. *Determinarea substanţelor grase*

Această metodă se bazează pe proprietăţile substanţelor grase de a se dizolva în diclormetan, dicloretan şi eter de petrol. Extracţia se efectuează în aparatul Soxhlet (fig. 8), compus dintr-un balon de 250 ml cu fund plat *1*, un extractor *2* şi un refrigerent ascendent *3* cu bule. Extractorul este prevăzut cu un tub *4* prin care trec vaporii de solvent şi un sifon 5, pentru scurgerea soluţiei.

Tehnica de lucru. Proba de 5—10 g fibre, adusă în prealabil la masă constantă prin încălzire la temperatura de 75°C într-o etuvă cu vid, se introduce într-un patron sau „cartuş" confecţionat din hîrtie de fitru cantitativă, se acoperă cu vată spălată cu diclormetan şi se introduce în extractor. Înălţimea cartuşului nu trebuie să depăşească înălţimea sifonului. Se montează refrigerentul şi balonul şi se adaugă solventul. După ce aparatul este instalat, balonul se încălzeşte pe baia de apă, pînă cînd solventul începe să fiarbă. Vaporii solventului intră în extractor prin tubul *4*, unde se condensează parţial iar restul trece în refrigerent. Condensatul din refrigerent se scurge în extractor. În momentul în care nivelul solven-

Scanned with OKEN Scanner

tului ajunge la partea superioară a sifonului, începe sifonarea, iar soluția din extractor, care conține substanțele dizolvate, trece în balon. Continuînd încălzirea solventului se evaporă din nou, iar extractul rămîne în balon. Extracția se continuă pînă la decolorarea solventului din extractor, adică pînă cînd substanțele care se dizolvă în solventul respectiv sînt extrase complet din probă (o extracție durează de obicei 6—10 ore). După terminarea extracției, se distilă solventul, iar balonul cu grăsime se menține la temperatura de 75°C în etuvă cu vid, pînă la masă constantă.

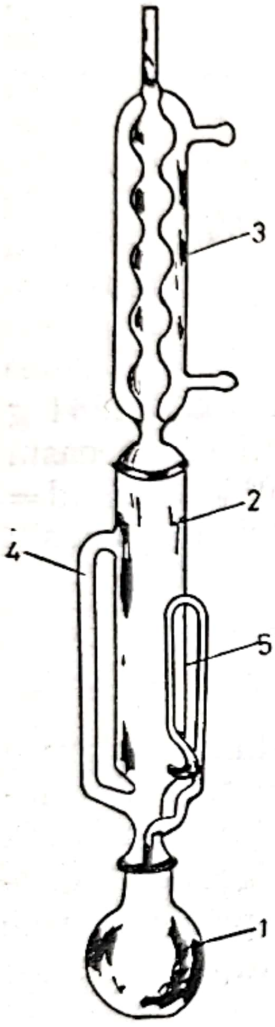


Fig. 8. Aparat Soxhlet.

Conținutul de substanțe grase este dat de formula:

$$\% \text{ Substanțe grase} = \frac{M_1}{M} \cdot 100,$$

în care:

M este masa fibrelor luate, în g;

M_1 — masa reziduului obținut, în g.

Reactivi: diclormetan, dicloretan, eter de petrol p.f. 60—80°C, eter etilic sau cloroform.

d. *Determinarea extractului alcoolic*

Această metodă se bazează pe proprietatea alcoolului etilic de a solubiliza pe lîngă rășini și ceruri aflate sub formă de acizi rezinici, o serie de acizi grași, esteri, lactone, cetone și săpunuri de calciu și de magneziu ai acizilor grași și rezinici. Extracția se efectuează la aparatul Soxhlet.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc 10 g fibre uscate pînă la masă constantă, la temperatura de 75°C, în etuvă cu vid și se extrag cu alcool etilic 96% timp de 6 ore în aparatul Soxhlet. Extractul alcoolic se filtrează printr-un filtru cantitativ (bandă albastră), care se spală cu alcool etilic, iar filtratul se prinde într-o capsulă adusă în prealabil la masă constantă la temperatura de 75°C. Se evaporă conținutul din capsulă pe baia de apă, pînă la consistența siropoasă și se usucă în etuvă la temperatura de 75°C pînă la masă constantă. Se cîntărește capsula cu extract se repetă uscarea în etuvă și cîntărirea pînă la masă constantă.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de extract alcoolic este dat de formula:

$$\% \text{ Extract alcoolic} = \frac{M_1}{M} \cdot 100,$$

în care:

M este masa fibrelor, în g;

M_1 — masa reziduului obținut, în g.

În loc de alcool etilic 96% se poate folosi ca solvent de extracție și amestecul de alcool etilic cu benzen, în proporție de 2:1.

Reactivi: alcool etilic p.a 96%.

e. *Determinarea indicilor fizico-chimici ai cerii și ai substanțelor grase*

Pentru a se stabili calitatea și puritatea substanțelor grase, se determină următorii indici fizico-chimici: densitatea relativă (20°C), punctul de picurare, indicele de refracție (40°C), indicele de iod, indicele de saponificare, indicele de acetil, indicele de aciditate.

Determinarea densității relative cu picnometrul. Se cîntărește la balanța analitică masa unei probe de un volum dat și apoi masa aceluiași volum de apă chimic pură, la aceiași temperatură.

Determinarea densității relative a substanțelor grase cu picnometrul se efectuează la temperatura de 20°C. Pentru acest scop se folosește picnometrul special (fig. 9), care este un vas de sticlă de formă cilindrică, prevăzut cu un dop de sticlă șlefuit, cu partea inferioară concavă, cu diametrul de cca 4,8 mm, prevăzut în lungul axului cu un canal cilindric cu diametrul 1,5—1,7 mm. Capacitatea utilă a picnometrului special este de minimum 25 ml.

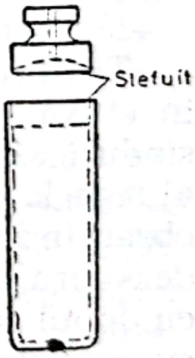


Fig. 9. Picnometru.

În afară de picnometru, aparatura cuprinde un termostat sau o baie de apă pentru menținerea temperaturii constante de $20 \pm 0{,}1$°C și un termometru gradat pînă la temperatura de 250°C, cu diviziuni de 1°C.

Determinarea cifrei de apă a picnometrului. Cifra de apă a picnometrului reprezintă masa apei distilate avînd temperatura de +20°C, care este conținută în volumul picnometrului astupat cu dopul său.

Scanned with OKEN Scanner

Înainte de a se determina cifra de apă, picnometrul și dopul său trebuie să fie curățite cu amestec cromic, spălate cu apă distilată și apoi cu alcool etilic, uscate în curent de aer.

Picnometrul astfel curățat este lăsat spre a se obține temperatura camerei, apoi este astupat cu dopul, cîntărit cu precizie de $\pm 0{,}0002$ g, umplut complet cu apă distilată fiartă și răcită la temperatura de $+20°C$, cu ajutorul unei pipete uscate și curate, observînd să nu rămînă bule de aer lipite pe partea interioară a peretelui aparatului; apoi este șters la exterior cu o cîrpă curată, uscată și este introdus în termostat la temperatura de $20°C \pm 0{,}1°C$, unde este lăsat cca 30 minute.

Excesul de apă din canalul dopului se îndepărtează cu ajutorul unui sul de hîrtie de filtru cu diametrul potrivit, observînd să nu rămînă bule de aer lipite de partea interioară a peretelui aparatului sau pe suprafața interioară a dopului. După cca 30 minute, aparatul este șters bine la exterior cît mai repede, apoi este scos și cîntărit cu precizie de $\pm 0{,}0002$ g.

După ce a fost astfel pregătit, aparatul se manipulează cu ajutorul unui inel de hîrtie, nemaifiind permisă apucarea lui cu mîna.

Cifra de apă se calculează după formula:

$$G = G_2 - G_1,$$

în care:

G este cifra de apă a picnometrului, în g;

G_1 — masa picnometrului gol, curat și uscat, în g;

G_2 — masa picnometrului cu apă distilată la temperatura de 20°C, în g.

Tehnica de lucru. În picnometrul încălzit la temperatura de 100°C, în etuvă, se toarnă cu atenție produsul de analizat fierbinte, lăsîndu-l să se scurgă pe o vergea de metal ușor încălzită, pînă cînd ajunge la un nivel cu cîțiva milimetrii sub fața inferioară a dopului, observînd ca pereții interiori ai aparatului să nu se murdărească deasupra acestui nivel. Picnometrul astfel umplut, fără a fi astupat cu dopul său, se introduce într-o etuvă încălzită la temperatură egală cu cea prevăzută la pregătirea probei (care este cu 60—90°C mai mare decît punctul de înmuiere) și se menține timp de 30—60 min. pentru eliminarea aerului închis în timpul turnării. Bulele de aer adunate la suprafața produsului din aparat se sparg prin apropierea unei vergele de sticlă sau de metal încălzită, fără a tinge suprafața produsului. Picnometrul, fără a fi astupat cu dopul său, se introduce apoi în termostatul menținut la temperatura de $(20 \pm 0{,}5)°C$, unde se lasă pînă cînd se răcește, ferit de praf în timpul răcirii.

Scanned with OKEN Scanner

Picnometrul se astupă apoi cu dopul său și se cîntărește cu precizie de ±0,0002 g. După această cîntărire, aparatul cu produs se umple cu apă distilată fiartă și răcită la temperatura de (20±0,5)°C. Se astupă cu dopul, observînd să nu rămînă bule de aer pe partea interioară a dopului. Se șterge la exterior și se introduce în termostatul menținut la temperatura de (20±0,5)°C, unde se lasă cel puțin 30 minute. Excesul de apă se îndepărtează apoi, se curăță bine la exterior, cît mai repede, evitînd încălzirea lui prin frecare cu mîna, apoi este apucat de partea superioară cu ajutorul inelului de hîrtie și cîntărit cu precizie de ±0,000 2 g.

Calcularea densității relative la temperatura de 20°C, în raport cu apa la temperatura de 20°C (temperatură la care s-a executat determinarea), se face cu ajutorul formulei:

$$\text{Densitatea relativă } \rho = \frac{M_3 - M_1}{(M_2 - M_1) - (M_4 - M_3)},$$

în care:

M_3 este masa picnometrului umplut cu produs la temperatura de 20°C, în g;

M_1 — masa picnometrului gol, în g;

M_2 — masa picnometrului cu apă distilată la temperatura de 20°C, în g;

M_4 — masa picnometrului cu produs și apă distilată la temperatura de 20°C, în g.

Determinarea punctului de picurare. Punctul de picurare este temperatura la care substanța supusă încălzirii, în anumite condiții, într-un tubușor de construcție specială (niplu), formează prima picătură care se desprinde de la suprafața inferioară a acestuia.

Aparatura. Aparatura principală pentru această determinare se compune din: aparatul Übbelohde (fig. 10) care constă dintr-un tub metalic *1*, cu un orificiu *2*, un termometru *3* și un niplu de sticlă sau cupru, cu un orificiu calibrat la partea inferioară. Partea inferioară a termometrului *3* este introdusă etanș într-o garnitură metalică cu filet, spre a se putea înșuruba în tubul metalic și cu o eprubetă de sticlă cu diametrul de 40—45 mm și lungimea de 180—200 mm.

Tehnica de lucru. Substanța grasă se introduce în niplul de sticlă prin presare cu ajutorul unei spatule, observînd să nu se introducă și bule de aer.

Scanned with OKEN Scanner

Surplusul care depășește marginea superioară se îndepărtează cu atenție. Niplul se fixează cu atenție în tubul metalic la care s-a montat termometrul, astfel încît partea superioară a niplului să se rezeme de știfturi. Cantitatea de produs, care a fost scoasă prin orificiul inferior al niplului prin introducerea termometrului, se îndepărtează cu un cuțit, astfel încît nivelul produsului să fie în același plan cu marginea orificiului. Aparatul Übbelohde se introduce în eprubeta de sticlă, prevăzută cu un dop perforat. Marginea inferioară a niplului trebuie să fie la 25 mm de fundul eprubetei, unde se așază o hîrtie circulară albă, care se schimbă la fiecare determinare.

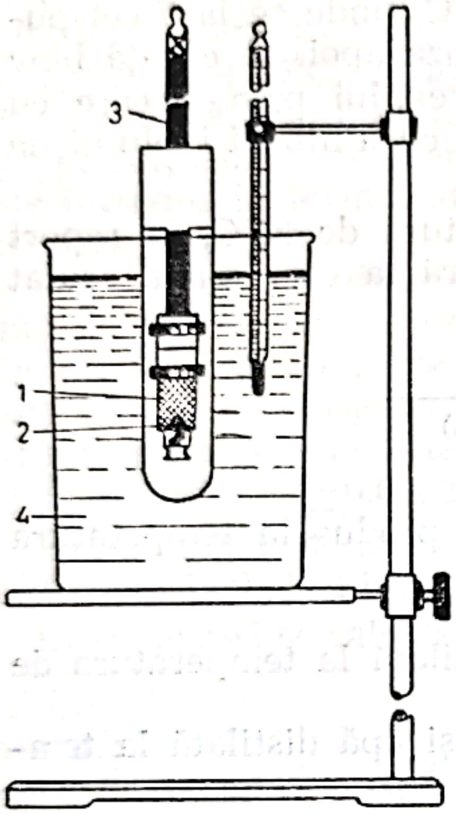


Fig. 10. Aparat Übbelhode.

Eprubeta de sticlă se introduce, în poziție verticală, într-un pahar de laborator *4* cu apă sau cu un ulei alb (cu punct de inflamabilitate de minimum 180°C), pînă ce lichidul ajunge să acopere eprubeta pe o înălțime de 150 mm și se fixează cu ajutorul unei cleme. Se începe încălzirea agitînd lichidul din pahar continuu pentru omogenizarea temperaturii. Încălzirea se conduce astfel încît indicațiile termometrului aparatului Übbelohde, începînd cu temperatura de 20°C sub punctul de topire (presupus), să arate o ridicare a temperaturii de 1°C/min. Temperatura la care cade prima picătură din niplu se consideră punctul de picurare al produsului.

Diferența dintre două determinări paralele nu trebuie să depășească temperatura de 1°C.

Determinarea indicelui de iod prin metoda Hanus. Analiza servește pentru identificarea substanțelor nesaturate și pentru determinarea conținutului acestora în substanțele grase. Deoarece, dintre halogeni iodul este cel mai puțin susceptibil de a da pe lîngă produși de adiție și produși de substituție, el a fost ales pentru determinarea substanțelor nesaturate.

Cantitatea de iod, exprimată în g, absorbită de 100 g materie grasă, reprezintă indicele de iod.

Reacția are loc după schema:

$$R—CH=CH—R' + I_2 \longrightarrow R—CHI—CHI—R'$$

În realitate, mecanismul reacției, este mai complicat. Timpul de reacție este limitat la 30 minute, timp stabilit în mod experimental ca necesar și suficient pentru saturarea dublelor legături. Dacă durata reacției se prelungește, cifrele de iod obținute sînt prea mari, probabil din cauza unui proces lent de substituire. Excesul de iod se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, care reacționează cu iodul, conform formulei:

$$2S_2O_3Na_2 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Ca indicator se întrebuințează soluție de amidon. Titrarea este terminată cînd se produce decolorarea completă a soluției.

Tehnica de lucru. Se cîntărește într-un vas Erlenmeyer de 300 ml cu dop rodat 1 g de substanță grasă (este cantitatea corespunzătoare indicelui de iod 21, pe care îl au substanțele grase din bumbac) se adaugă 10 ml cloroform și 25 ml soluție Hanus, a cărei compoziție se arată mai departe (măsurată cu biureta). În paralel se pregătește o probă martor cu aceleași cantități de reactivi, însă fără substanță grasă. Cele două vase, astupate, se agită ușor și se lasă într-un loc întunecos în repaus timp de 30—60 min, după valoarea indicelui de iod; apoi se adaugă în ambele vase de reacție 20 ml iodură de potasiu și 100 ml apă. Se titrează repede, sub amestecare energică și se continuă titrarea cu tiosulfat de sodiu pînă la coloratie galben-pai. Se adaugă cca 1 ml soluție de amidon, se astupă vasele și se agită puternic, apoi se continuă titrarea pînă la decolorarea completă a soluției.

Vasele cu soluție (pregătite pentru titrare) se scot la lumină numai în momentul cînd începe titrarea.

1 ml tiosulfat de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,01269 g iod.

$$\text{Indicele de iod} = \frac{0{,}01269\,(V - V_1)}{M} \cdot 100,$$

în care:

V este volumul $S_2O_3Na_2$ 0,1 *n* folosit la titrarea probei martor, în ml;

V_1 — volumul $S_2O_3Na_2$ 0,1 *n* folosit la titrarea probei de analizat, în ml;

M — masa substanței grase luate pentru determinare, în g.

Reactivi: iodură de potasiu 10%, tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, soluție Hanus (13 g iod metalic fin pulverizat și 2,8 ml sau 8 g brom) se dizolvă într-un litru de acid acetic glacial (soluția se folosește

Scanned with OKEN Scanner

48 ore de la preparare); cloroform, amidon soluție 1%, conținînd cîteva picături de cloroform (soluția nu trebuie să prezinte granule sau flocoane).

Determinarea indicelui de saponificare. Indicele de saponificare este cantitatea de hidroxid de potasiu, exprimat în mg, necesară pentru a saponifica esterii și acizii liberi dintr-un gram de produs.

Tehnica de lucru. Se cîntărește cca 2 g produs și se introduc într-un vas Erlenmayer, prevăzut cu refrigerent ascendent. Se adaugă 20 ml benzen sau toluen și 25 ml hidroxid de potasiu 0,5 *n*. Se pregătește paralel o probă martor, care conține aceleași cantități de benzen sau toluen și hidroxid de potasiu. Ambele vase se fierb încet timp de 60 minute pe baie de nisip sau pe baie electrică. Probele se titrează în stare fierbinte cu acid clorhidric 0,5 *n* în prezența fenolftaleinei ca indicator.

1 ml HCl 0,5 *n* corespunde la 28,052 mg KOH

$$\text{Indicele de saponificare} = \frac{28{,}052\,(V - V_1)}{M},$$

în care:

V este volumul HCl 0,5 *n*, folosit la titrarea probei martor, în ml;

V_1 — volumul HCl 0,5 *n* folosit la titrarea probei de analizat, în ml;

M — masa probei luate pentru determinare, în g.

Reactivi: benzen sau toluen, hidroxid de potasiu 0,5 *n* soluție alcoolică și fenolftaleină soluție alcoolică 1%.

Determinarea indicelui de refracție. Indicele de refracție se determină cu ajutorul refractometrului Abbë la temperatura de 40°C, care se poate obține conectînd refractometrul la un ultratermostat Wöbbser.

Refractometrul Abbé (fig. 11) este prevăzut cu o prismă *1*, care se poate deschide în două jumătăți pentru introducerea substanței de analizat. Cele două jumătăți se pot închide etanș și sînt cuprinse într-un manșon metalic cu pereții dubli între care circulă apă încălzită la temperatura necesară determinării. Pentru evitarea formării unei zone colorate la limita de demarcație a celor două cîmpuri, aparatul este prevăzut cu un sistem compensator. Indicele de refracție se poate citi pe o scală prin ocularul *2*. Substanța de analizat se introduce între cele două jumătăți ale prizmei. Se conectează refrac-

Scanned with OKEN Scanner

tometrul la ultratermostatul reglat la temperatura la care este necesar a se efectua determinarea și se dă drumul să circule apă prin mantaua prismei. După cca 5 minute, cînd prisma și substanțele au ajuns la temperatura necesară (indicație dată de termometrul montat la refractometru), se manevrează oglinda *3* pentru luminarea prismei. Se rotește apoi prisma cu ajutorul cremalierei *4* cu care este echipat aparatul, pînă cînd apare în ocular o jumătate de cîmp întunecat. Dacă limita de separație nu este netă, se rotește tamburul compensator pînă ce apare în ocularul *5* linie de demarcație clară. Se manevrează din nou tamburul cu cremaliera pînă ce linia de separare se suprapune exact peste încrucișarea firelor reticulare ale ocularului. Se citește direct pe scala aparatului *2* valoarea indicelui de refracție. Se repetă citirile de 3—4 ori, pornind alternativ de la cîmpul luminat la cel întunecat și invers. Se consideră drept indice de refracție media aritmetică a valorilor citite. Înaintea fiecărei serii de determinări trebuie făcută verificarea punctului zero al aparatului. În acest scop se introduc 2—3 picături de apă distilată între cele două jumătăți ale prismei, se rotește tamburul pînă ce indicatorul arată valoarea 1,333 și apoi se privește prin ocular. În cazul cînd încrucișarea firelor reticulare nu coincide cu linia de demarcație a celor două cîmpuri, se manevrează cheia de reglare cu care este prevăzut aparatul, pînă cînd se realizează suprapunerea.

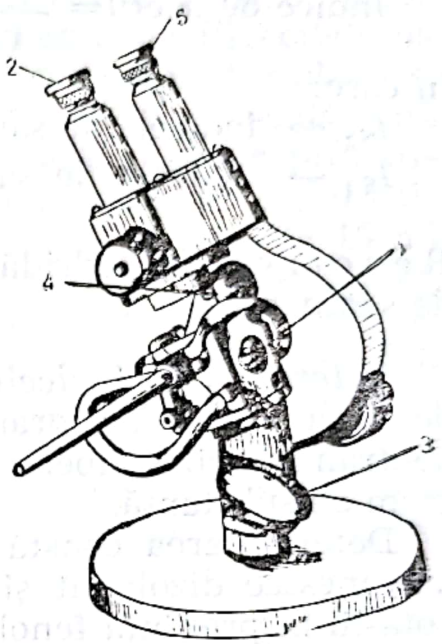


Fig. 11. Refractometrul Abbé.

Determinarea indicelui de acetil. Acesta reprezintă cantitatea de hidroxid de potasiu, în mg, necesară pentru neutralizarea acidului acetic pus în libertate prin saponificarea unui gram de produs acetilat.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc cca 5 g produs cu precizia de 0,01 g, se adaugă o cantitate dublă de anhidridă acetică și se fierbe timp de 2 ore pe o baie încălzită electric, într-un balon cu fund rotund, prevăzut (prin legături rodate) cu refrigerent ascendent. Produsul acetilat se fierbe apoi tot pe baie electrică, timp de 20 minute cu 80—100 ml apă, într-un vas Berzelius de 400 ml, în care s-au introdus cîteva bucățele de piatră ponce sau porțelan poros. Amestecul de substanță grasă acetilată și apă trece într-o pîlnie de separare, în

Scanned with OKEN Scanner

care se decantează, se separă straturile și se spală cu cîte 30—40 ml soluție de clorură de sodiu, pînă la reacție neutră față de hîrtia de turnesol. Se mai spală o dată cu apă. Produsul acetilat se aduce într-o capsulă cu 2—3 g de tiosulfat de sodiu și după uscare se determină indicele de saponificare al produsului acetilat în modul descris.

$$\text{Indice de acetil} = \frac{I_{S_2} - I_{S_1}}{1 - 0{,}00075\, I_{S_1}},$$

în care:

I_{S_2} — indicele de saponificare al produsului acetilat.

I_{S_1} — indicele de saponificare al produsului neacetilat.

Reactivi: anhidridă acetică, tiosulfat de sodiu p.a. și clorură de sodiu 10%.

Determinarea indicelui de aciditate. Indicele de aciditate este dat de consumul de miligrame de hidroxid de potasiu necesar pentru a neutraliza acizii liberi (inclusiv acizii minerali) conținuți într-un gram de substanță.

Determinarea constă în extragerea compușilor organici acizi cu un amestec dizolvant și titrare cu soluție alcoolică de hidroxid de potasiu în prezența fenolftaleinei ca indicator.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc 5—10 g produs de analizat cu precizie de 0,1 g, într-un vas Erlenmayer și se tratează sub agitare continuă cu hidroxid de potasiu 0,1 *n* în prezența fenolftaleinei, pînă ce coloratia roz persistă 1 min. În cazul cînd amestecul se tulbură la titrare, se încălzește ușor vasul prin cufundare în apă caldă.

Reactivi: hidroxid de potasiu 0,1 *n* soluție alcoolică, amestec alcool benzen 1 : 2 și fenolftaleină soluție alcoolică 1%.

f. *Determinarea compoziției substanțelor grase*

Substanțele grase conțin acizi grași saponificabili și substanțe nesaponificabile.

Determinarea substanțelor saponificabile (acizi grași). La 0,5 g substanță grasă dizolvată în 5 ml benzen, se adaugă 50 ml soluție alcoolică de hidroxid de potasiu normal. Se fierbe 30 minute cu refrigerent ascendent direct pe sită, pe flacără mică. Se distilă alcoolul și se introduc în balon 50 ml apă fierbinte. După dizolvarea săpunului, se răcește soluția și se trece cantitativ prin spălarea balonului cu apă într-o pîlnie de separare, în care se extrag substanțele nesaponificabile cu eter etilic. Cantitatea de eter întrebuințată este 50 ml

Scanned with OKEN Scanner

la prima extracție și cîte 25 ml la celelalte două extracții. Se prinde stratul apos într-un pahar conic de laborator. Extractele esterice se spală de două ori cu cîte 20 ml apă și se păstrează pentru determinarea substanțelor nesaponificabile. Soluția apoasă din paharul conic, împreună cu apele de spălare, se încălzește 10—15 minute la temperatura de 50°C cu 65 ml acid clorhidric normal. După separarea acizilor grași saponificabili, se trece cantitativ din paharul conic într-o pîlnie de separare, se răcește și se extrag saponificabilele de trei ori cu cîte 25—30 ml eter etilic. Se îndepărtează stratul apos, iar extractele eterice se adună în pîlnia de separare, se spală pînă la neutralizare cu soluție 15% clorură de sodiu și se trece prin filtrare printr-o hîrtie de filtru, care conține 5 g sulfat de sodiu calcinat. Pîlnia de separare și filtru se spală de trei ori cu cîte 15 ml eter etilic. Filtratul deshidratat se prinde într-un balon cu fund plat, adus în prealabil la masă constantă. Se distilă eterul pe baia de apă și reziduul se usucă în etuvă cu vid la temperatura de 75°C pînă la masă constantă.

$$\% \text{ Saponificabile} = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

în care:

G este masa reziduului, în g;

G_1 — masa substanței analizate, în g.

Determinarea substanțelor nesaponificabile. Soluția eterică, rămasă de la separarea substanțelor saponificabile, se spală în pîlnia de separare cu 20 ml apă. Se îndepărtează. stratul apos, iar stratul eteric se agită cu 20 ml hidroxid de potasiu normal. După îndepărtarea stratului de soluție de hidroxid de potasiu, se repetă operația de spălare succesiv cu apă și cu soluție de hidroxid de potasiu de trei ori, după care stratul de eter se spală cu apă pînă cînd nu se mai obține reacție alcalină la încercarea cu fenolftaleină. Se filtrează apoi printr-o hîrtie de filtru, care conține cca 5 g sulfat de sodiu calcinat. Se spală pîlnia de separare și filtrul de trei ori cu cîte 15 ml eter etilic. Filtratul uscat se prinde într-un balon cu fundul plat, adus în prealabil la masă constantă. Se distilă eterul, iar reziduul se usucă în etuvă cu vid la temperatura de 75°C, pînă la masă constantă.

$$\% \text{ Nesaponificabile} = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

în care:

G_1 este masa reziduului, în g;

G — masa substanței analizate, în g.

Indicii fizico-chimici și compoziția substanțelor grase se efectuează asupra produsului obținut prin extracție cu solvenți. Pentru aceasta este necesar ca extracția să se facă pe cantități mari de fibre vegetale naturale, pentru a avea cantitatea necesară determinărilor.

Substanțele grase ale bumbacului, extrase cu benzen, prezintă următoarele caracteristici:

Punct de topire 70—75°	Indice de acetil 83
Indice de aciditate 30	Indice de iod 21
Indice de saponificare 65	Substanțe nesaponificabile 60%

g. *Determinarea substanțelor pectice*

Identificarea se poate face prin tratarea la rece a fibrelor cu soluție de ruteniu în apă (0,1%), (substanțele pectice colorîndu-se) sau prin tratarea fibrelor cu soluție 0,1% de violet neutral; pectinele din fibrele de in se colorează în violet, iar cele din celulele cojilor în maron roșcat.

Determinarea cantitativă: ca principiu, celuloza este hidrolizată prin fierbere iar pectina este dimetiloxilată: acizii pectici formați, după o prealabilă purificare, sînt transformați în sarea de calciu insolubilă, care se determină gravimetric.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc, cu precizie de 0,001 g, cca 5 g fibre într-un pahar cilindric de 600 ml. Cantitatea de material textil se ia astfel încît, după diluările care se face, cantitatea de pectat de calciu care se obține să fie cuprinsă între 0,025 și 0,05 g.

Se adaugă în paharul cilindric 150 ml oxalat de amoniu și se menține la temperatura de 85°C timp de 8 ore.

În acest interval, soluția din pahar se menține la nivel constant prin adăugarea de apă distilată. După trecerea timpului menționat, se filtrează conținutul paharului, iar reziduul de pe filtru se spală de două-trei ori cu cîte 10 ml oxalat de amoniu. Filtratul și lichidul de spălare sînt colectate într-un balon cotat de 250 ml și se aduce la semn cu apă distilată. Din lichidul omogenizat se iau 50 ml, se evaporă pe baie de apă pînă la volum de 25 ml, se controlează și eventual se aduce la reacție neutră cu acid clorhidric normal și apoi se adaugă alcool etilic de 3,5 ori mai mult decît volumul lichidului, pentru a se obține în soluția rezultată o concentrație de 70% alcool. Alcoolul folosit se acidulează în prealabil cu 5—6 picături acid clorhidric concentrat și conținutul paharului se lasă în repaus timp de 3—4 ore. Precipitatul format este filtrat printr-o hîrtie de filtru (bandă albastră), apoi spălat cu alcool, pînă cînd apele de spălare nu mai arată prezența ionului oxalat (nu se mai

Scanned with OKEN Scanner

formează precipitat în prezența clorurii de calciu). Filtrul cu precipitat este trecut într-un pahar cilindric. Se adaugă 50 ml apă slab acidulată cu amoniac (2—3 picături de amoniac soluție 25%) și se încălzește la fierbere timp de 5 minute pentru dizolvarea pectinei, apoi conținutul paharului se filtrează. Hîrtia de filtru rămasă în pahar se rupe în bucăți cu ajutorul unei baghete de sticlă, apoi se face o nouă extracție la fierbere cu cca 25 ml apă alcalinizată cu amoniac și conținutul este trecut pe același filtru. Se continuă spălarea filtrului cu 10—15 ml apă distilată caldă, în 2—3 porțiuni. Peste filtratul și apele de spălare care au fost colectate în același pahar, se adaugă 100 ml soluție de hidroxid de sodiu,, se amestecă și se lasă în repaus peste noapte. Soluția de pectat de sodiu este tratată apoi cu 50 ml acid acetic și 50 ml soluție de clorură de calciu. După agitare, se încălzește conținutul la fierbere timp de 5 minute, apoi în stare caldă se trece pe un creuzet filtrant $1G_4$, în prealabil uscat și tarat. Precipitatul de pectat de calciu este spălat cu apă distilată fierbinte pînă la dispariția completă a reacției clorului, apoi creuzetul cu precipitat este uscat la temperatura de 100°C pînă la masă constantă.

$$\% \text{ substanțe pectice} = \frac{(M_1 - M_2)\ 0{,}92\ V_1\ 100}{MV_2},$$

în care:

M_1 este masa creuzetului filtrant cu precipitat, după uscare, în g;

M_2 — masa creuzetului filtrant, în g;

M — masa probei de analizat, în g;

V_1 — volumul total de soluție rezultată după tratarea cu oxalat de amoniu, în ml;

V_2 — volumul soluției luate pentru purificare cu alcool, în ml;

0,92 — coeficient de transformare al pectatului de calciu în acid pectic.

Pentru controlul corectitudinii executării determinării, după uscare și cîntărire, filtrul cu precipitat se calcinează pînă la masă constantă. În cazul cînd cenușa reprezintă mai mult de 11% din cantitatea de pectat de calciu determinată, se presupune că determinarea a fost defectuos executată, precipitatul de pectat de calciu înglobînd și alte săruri de calciu, analiza se repetă.

Reactivi: oxalat de amoniu 0,5%, acid clorhidric 37%, acid clorhidric, *n*, alcool etilic 95%, amoniac 25%, hidroxid de sodiu 0,1 *n*, acid acetic normal și clorură de calciu 2 *n*.

Scanned with OKEN Scanner

h. *Determinarea ligninei*

Identificarea ligninei se poate face cu acid sulfuric concentrat, care colorează lignina în verde; cu clor, care îngălbenește lignina din cauza formării compusului clor-lignină, solubilă în alcalii și în sulfit de sodiu, sau cu soluție alcoolică de fluoroglucină cu acid clorhidric, care colorează ligno-celuloza în roșu cu atît mai intens cu cît conține un procent mai mare de lignină.

Soluția de fluoroglucină se prepară amestecînd volume egale de acid clorhidric 10% și fluoroglucină în alcool 10%.

Determinarea cantitativă constă în eliminarea celulozei din proba degresată prin tratare cu acid sulfuric concentrat în prezența piridinei drept catalizator și în cîntărirea ligninei rămase în stare amorfă.

Tehnica de lucru. Circa 2 g material textil degresat și mărunțit se introduc într-o capsulă de porțelan, se umezește cu 2—3 ml piridină, se adaugă 15 ml acid sulfuric 78%, se amestecă cu o baghetă de sticlă timp de 15 minute continuu și după solubilizare se aduce într-un balon care conține 150 ml apă fierbinte. Resturile de pe pereții capsulei se spală cu încă 50 ml apă fierbinte și balonul se fierbe timp de 2 ore sub reflux se răcește, iar lignina coagulată se filtrează printr-un creuzet filtrant de sticlă $1G_2$, se spală cu apă fierbinte pînă la îndepărtarea ionului sulfat (cu clorură de bariu) și se usucă pînă la masă constantă în etuvă la temperatura de 105°C.

$$\% \text{ lignină} = \frac{G_1}{G} 100,$$

în care:

G_1 este masa reziduului, în g;

G — masa fibrei, în g.

Reactivi: piridină, acid sulfuric 78%.

i. *Determinarea substanțelor azotoase*

Pentru determinarea substanțelor azotoase se folosește metoda Kjeldhal, care a fost descrisă mai înainte. La 1 g azot corespund 6,25 g proteine.

j. *Determinarea celulozei*

Metoda se bazează pe proprietatea ligninei din materia fibroasă de a trece în clorlignine, prin acțiunea clorului gazos umed. Clor-

Scanned with OKEN Scanner

lignina este îndepărtată prin solubilizare cu sulfit de sodiu, obținîndu-se celuloza ca reziduu.

Aparatura folosită pentru determinarea celulozei este prezentată în figura 12.

Partea principală a aparatului folosit în acest scop este formată dintr-un recipient răcitor, în care are loc clorurarea. Acest recipient poate fi un vas de trompă, prevăzut cu un filtru de sticlă și cu manta de răcire cu apă cu gheață. Prin capacul filtrului, trece o țeavă, care duce la generatorul de clor. Pentru numărarea bulelor de gaz este intercalat un spălător.

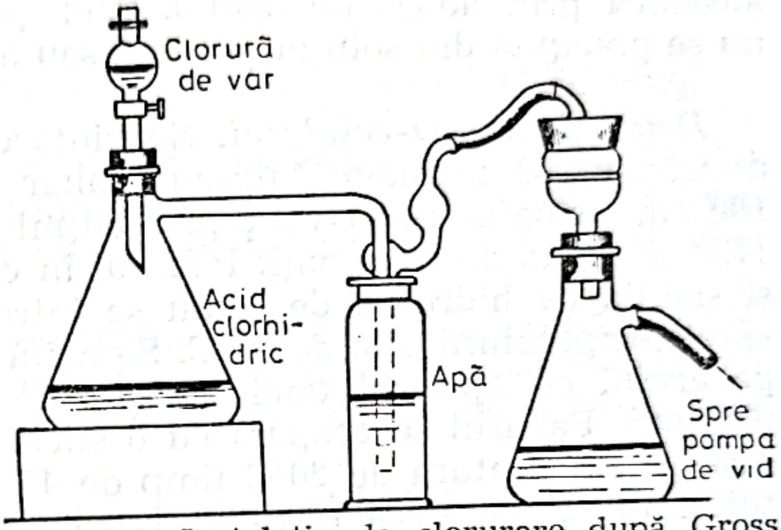


Fig. 12. Instalație de clorurare după Gross și Bevan.

Tehnica de lucru. Din materialul fibros bine mărunțit se iau 0,1—1 g, care se supune extracției într-un aparat Soxhlet timp de 3—4 ore cu alcool sau amestec alcool-benzen. După extracție, materialul mărunțit se trece într-un creuzet filtrant $1G_4$ și se spală cu apă fierbinte. Creuzetul filtrant se montează apoi la vasul cu manta pentru răcire, care se aduce la rîndul lui, în legătură cu trompa. Se dă drumul la aparat care produce clor gazos, viteza curentului de clor fiind de 1—2 bule/s. Prima clorurare durează 3—4 minute. După întreruperea trecerii clorului și îndepărtarea capacului filtrului, se spală materialul cu acid sulfuros 1%. Se umple filtrul cu soluție de sulfat de sodiu 3% și se lasă să acționeze cîteva minute, după care se aspiră la trompă. Tratarea cu sulfit de sodiu se repetă de mai multe ori, pînă cînd lichidul scurs rămîne incolor. După ce ultimul rest de sulfit a fost îndepărtat prin spălare cu apă fierbinte, se aspiră aer de la începutul clorurării. Urmează a doua clorurare, operațiile fiind identice ca la prima clorurare. Tratarea cu clor trebuie repetată pînă cînd materialul își pierde culoarea sa galbenă-portocalie, rămînînd cu o foarte slabă nuanță roz. Dacă se face determinarea pînă la faza de fibre complet albe, se mai poate face la urmă o albire cu o soluție slabă de permanganat de potasiu de 0,1%, bioxidul de mangan format, fiind îndepărtat prin tratare cu acid sulfuros. La urmă se spală cu apă distilată, se usucă

Scanned with OKEN Scanner

de mai multe ori și se cîntărește. Nu trebuie să se lucreze în lumina directă a soarelui. Menținerea unei temperaturi de răcire optime ca și observarea factorului timp sînt hotărîtoare pentru mersul corect al procesului.

Celuloza poate fi dozată sub formele:

— α-celuloza — fracțiunea de hemiceluloză care poate fi precipitată din soluția alcalină prin adaos de acid acetic; β-celuloza, fracțiunea de hemiceluloză care poate fi precipitată din soluția alcoolică prin adaos de acid acetic; γ-celuloza — fracțiunea care nu se precipită din soluția alcalină sau acidă.

Determinarea α-celulozei. Se cîntăresc 3—5 g material fibros destrămat, se introduc într-un pahar de laborator cilindric de 100 ml, adăugîndu-se cu o pipetă 50 ml soluție de hidroxid de sodiu 17,5%, lipsită de carbonați. Paharul în care se află materialul fibros și soluția de hidroxid de sodiu se introduce într-o baie de apă, a cărei temperatură este de 20°C. Se agită timp de 1 minut conținutul paharului cu ajutorul unei baghete de sticlă, fără însă a sfărîma reziduul. Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas, se lasă în baia de apă la temperatura de 20°C timp de 45 minute. După trecerea acestui timp se amestecă conținutul paharului cu o baghetă de sticlă și se filtrează printr-un creuzet filtrant (tip Jena G_2). Filtrarea se face la vid. Reziduul din creuzet se presează ușor pe marginea creuzetului cu o baghetă de sticlă aplatizată la un capăt, după care se continuă tratarea cu 400 ml soluție de hidroxid de sodiu 8%, la temperatura de 20°C. Tratarea cu hidroxid de sodiu trebuie astfel condusă ca trecerea pe filtru a întregii cantități să se facă în 5 minute. Filtratul alcalin din vasul de trompă se trece cantitativ într-un balon cotat de 500 ml și se aduce la semn. Filtratul se păstrează pentru determinarea β și γ-celulozei. Se spală celuloza din creuzetul filtrant cu 1 500 ml apă distilată la vid. În tot timpul spălării, creuzetul trebuie să fie plin cu apă.

Pentru neutralizarea urmelor de hidroxid de sodiu, reziduul se tratează după spălare cu apă, cu 100 ml acid acetic 10%; tratarea cu acid acetic se face timp de 3 minute aspirînd ușor la trompa de vid, după care urmează o nouă spălare cu 200 ml apă distilată pentru neutralizare.

În timpul spălării, creuzetul trebuie să fie acoperit de lichid.

După spălare, se presează reziduul puternic cu ajutorul baghetei aplatizate. Reziduul presat se tratează cu 25 ml alcool etilic 96% și se aspiră ușor, lăsîndu-se restul de alcool să stea în contact cu reziduul, timp de 5 minute. Lichidul din creuzetul filtrant se aspiră la trompa de vid. Creuzetul cu reziduu se trece într-o fiolă cu

Scanned with OKEN Scanner

capac, tarată, se usucă în etuvă la temperatura de (100±5)°C, se răcește în exicator timp de 30 minute și se cîntărește. Se continuă operația de uscare și cîntărire pînă la masă constantă.

$$\% \text{ celuloză} = \frac{M_1}{M} 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului, în g;

M — masa probei pentru analiză, în g.

Reactivi: hidroxid de sodiu 17,5% și 8%, alcool etilic 96%.

Determinarea (β+γ)-celulozei, prin metoda cu tiosulfat de sodiu. Se folosește filtratul alcalin de la ultima tratare cu hidroxid de sodiu, care a fost colectat într-un balon cotat de 500 ml și adus la semn cu apă distilată.

Pentru determinare, se efectuează în prealabil o probă martor. într-un pahar conic de 500 ml se toarnă, măsurîndu-se exact cu biureta 6 ml bicromat de potasiu 9% și se adaugă apoi 200 ml apă distilată.

Se adaugă, picătură cu picătură, peste conținutul paharului 50 ml acid sulfuric concentrat. Soluția este lăsată să se răcească și apoi se aduce la fierbere, menținîndu-se la temperatura de fierbere timp de 3 1/2 minute. După răcire, conținutul se trece cantitativ într-un pahar conic de 1 500 ml. Diluția va trebui să fie astfel ca volumul soluției să ajungă la aproximativ 800 ml. În soluție se adaugă cîteva cristale de iodură de potasiu, se agită bine, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se lasă la întuneric timp de 30 minute. Se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu, care are exact concentrația de 20%, în prezența amidonului ca indicator.

Apoi se măsoară exact cu o pipetă 50 ml soluție alcalină din balonul cotat, care se trece într-un pahar conic de 500 ml; se adaugă 6 ml bicromat de potasiu 9% exact măsurat cu biureta. Se agită puternic, adăugîndu-se picătură cu picătură 50 ml acid sulfuric concentrat. Conținutul se încălzește pînă la fierbere, apoi se continuă încălzirea cu flacără mică timp de 3 1/2 minute. Se lasă să se răcească timp de 30 minute și se trece conținutul într-un alt pahar conic de 1500 ml, spălîndu-se bine cu apă distilată, pînă la un volum de 750—850 ml.

Se adaugă cîteva cristale de iodură de potasiu, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas, se agită bine și se lasă la întuneric timp de 30 minute. Iodul pus în libertate de excesul de bicromat de potasiu se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 20% care conține exact 200 g tiosulfat la 1000 ml apă distilată.

Scanned with OKEN Scanner

Titrarea se face în prezența amidonului ca indicator.

Determinarea ($\beta+\gamma$)*-celulozei prin metoda cu sulfat feroamoniu.* Se procedează în același mod ca la metoda cu tiosulfat de sodiu, titrarea făcîndu-se însă cu soluție de sulfat fero-amoniu, care conține 159,9 g sulfat fero-amoniu la 100 ml apă distilată.

Titrarea se face în prezența fericianurii de potasiu ca indicator, prin metoda picăturii pe hîrtie de filtru. Titrul soluției de sulfat fero-amoniu se corectează cu bicromat de potasiu, care are exact concentrația de 9%.

Dacă la proba martor pentru cei 6 ml soluție de bicromat de potasiu s-au utilizat a ml tiosulfat de sodiu, va exista un raport de corespondență:

$$B=\frac{6}{a}.$$

Avînd în vedere că la determinarea ($\beta+\gamma$)-celulozei s-au folosit b ml soluție de tiosulfat de sodiu, se calculează excesul de bicromat de potasiu:

$$X=\frac{6}{a}b \text{ (ml)} K_2Cr_2O_7.$$

Se aduce mai departe cantitatea de soluție de bicromat de potasiu (în ml) care a reacționat cu hemicelulozele din soluția lucrată pentru determinare:

$$Y=6-X \text{ ml soluție } K_2Cr_2O_7.$$

Raportat la celuloză, 1 g de bicromat de potasiu reacționează cu 0,1375 g celuloză. În acest caz, cantitatea M de celuloză care a reacționat cu bicromatul de potasiu este:

$$M=0{,}1375\cdot 0{,}090\cdot Y \text{ g}.$$

Pentru analiză s-au luat 50 ml soluție, astfel că raportînd la întreaga cantitate 500 ml de soluție inițială, hemicelulozele, determinate prin tratarea bicromatului de potasiu vor fi, în g:

$$N=10\ M \text{ ($\beta+\gamma$)-celuloză, în g.}$$

Exprimat în procente, avînd în vedere întreaga cantitate de probă luată pentru analiză, rezultă:

$$\%\ (\beta+\gamma)\text{-celuloză}=\frac{N}{3{,}5}\ 100.$$

Reactivi: acid sulfuric concentrat, bicromat de potasiu 9% (9 g bicromat de potasiu în 100 g apă distilată), iodură de potasiu,

Scanned with OKEN Scanner

sulfat fero-amoniu 15,99%, tiosulfat de sodiu 20% (200 g tiosulfat de sodiu în 1000 ml apă distilată) și amidon 1%.

Determinarea γ-celulozei. O cantitate de 50 ml din soluția alcalină aflată în balonul cotat de la determinarea α-celulozei se trece într-un pahar conic de 250 ml. Se neutralizează tratînd cu acid acetic glacial, în prezența fenolftaleinei ca indicator, adăugîndu-se și un exces de 1 ml acid acetic (în total 5—10 ml acid acetic glacial). Se precipită astfel β-celuloza.

Se încălzește soluția timp de 30 minute pe o baie de apă pentru coagularea mai bună a precipitatului. Se face filtrarea prin creuzet filtrant și se spală reziduul de 5—6 ori cu cîte 25 ml apă distilată. Filtratul și apele de spălare se prind într-un pahar conic de 500 ml.

Se adaugă 4 ml bicromat de potasiu 9%, apoi 50 ml acid sulfuric picătură cu picătură și se agită puternic. Se aduce la fierbere, care continuă timp de 3 1/2 minute și apoi se lasă în repaos 30 minute. Se diluează cu apă distilată la 800 ml, se adaugă cîteva picături de iodură de potasiu și se lasă să stea la întuneric 30 minute.

Titrarea iodului pus în libertate cu excesul de bicromat de potasiu se face cu tiosulfat de sodiu.

Pentru calculul conținutului de γ-celuloză, se face separat o probă martor, ca la determinarea (β+γ)-celulozei, deducîndu-se astfel raportul de corespondență bicromat de potasiu/tiosulfat de sodiu, știind că pentru această probă s-au folosit numai 4 ml bicromat de potasiu.

Calculul se face în același mod ca la determinarea (β+γ)-celulozei.

Determinarea β-celulozei. Se deduce prin calcul:

% β-celuloză = % (β+γ)-celuloză — % γ-celuloză.

Reactivi: bicromat de potasiu 9%, tiosulfat de sodiu 20% și acid acetic glacial.

Tratamentul materialului fibros de la determinarea conținutului de celuloză α, β și γ se face numai la temperatura de 20°C. Înainte de folosire, soluțiile de hidroxid de sodiu 17,5% și 8% se aduc la temperatura de 20°C. Soluțiile de hidroxid de sodiu trebuie să fie lipsite de carbonat de sodiu. Timpul fixat pentru analiză la fiecare operație trebuie menținut în mod riguros prin cronometrare. În timpul spălării cu hidroxid de sodiu sau cu apă distilată, lichidul trebuie să fie permanent deasupra stratului fibros și să nu dea posibilitatea formării de crăpături.

Scanned with OKEN Scanner

3. Determinarea compoziției fibrelor naturale proteice

Fibrele proteice naturale sînt alcătuite dintr-o substanță de bază proteică (cheratina la lînă, fibroina la mătase) și din impurități naturale organice și anorganice, generate de fibre în timpul dezvoltării lor sau dobîndite din mediul exterior. Determinarea impurităților naturale care însoțesc lîna cum ar fi: substanțele grase și hidrosolubile care alcătuiesc suintul, analiza compoziției chimice și a indicilor fizico-chimici caracteristici, sînt necesare deoarece de acestea depind proprietățile fizico-mecanice, prelucrarea tehnologică a fibrelor și recuperarea componentelor active din apele reziduale de la spălarea lînii.

Insoțitorii naturali ai fibrei de mătase sînt constituiți din ceruri și sericină care acoperă fibra cu un strat protector.

a. *Determinarea compoziției fibrelor de lînă*

Pentru determinarea compoziției se efectuează următoarele analize: determinarea conținutului de ceară al lînii, în care se include analiza indicilor fizico-chimici, aflarea compoziției chimice a cerii prin determinarea substanțelor saponificabile (fracțiunea acidă), care cuprinde colesterina totală, acidul lanocerinic și oxiacizii și determinarea substanțelor nesaponificabile (fracțiunea alcoolică) cum sînt colesterina esterificată, hidrocarburile, izocolesterina și oxicolesterina; determinarea substanțelor hidrosolubile, care cuprinde analiza substanțelor anorganice și substanțelor organice; compoziția chimică a substanțelor anorganice se face prin determinarea bioxidului de siliciu, fierului, aluminiului, calciului, magneziului, sodiului și potasiului; compoziția chimică a substanțelor organice, prin determinarea azotului total, a azotului legat organic și a aminoacizilor.

Determinarea conținutului de ceară la lînă. Pentru determinarea conținutului de ceară din lînă se procedează după metoda pentru determinarea substanțelor grase la fibrele vegetale naturale. Ca solvent se utilizează eterul de petrol sau eterul etilic, clorură de metilen.

Determinarea indicilor fizico-chimici ai cerii din conținutul fibrei de lînă comportă o serie de analize pentru determinarea densității relative (15°C) după metoda picnometrică, determinarea indicelui de refracție a punctului de picurare a indicelui de iod, a

Scanned with OKEN Scanner

indicelui de saponificare și determinarea indicelui de aciditate ca la fibrele vegetale naturale după metodele menționate.

Determinarea compoziției chimice a cerii de lînă se bazează pe separarea substanței grase în componenții ei, alcooli grași (fracțiunea alcoolică) și săpunuri de potasiu (fracțiunea acidă), care prin scindare cu acizi, trec în acizi grași și oxiacizii respectivi.

Determinarea substanțelor nesaponificabile, (fracțiunea alcoolică), se efectuează încălzind 3—5 g grăsime de lînă cu adaos de 2 g hidroxid de potasiu dizolvat în 75 ml alcool etilic 96% într-un balon cu fund plat. Deoarece grăsimea este insolubilă în alcool, se adaugă și cca 10—15 ml benzen. Proba se fierbe timp de 4 ore sub refrigerent cu reflux, agitîndu-se din cînd în cînd. După aceea se adaugă 75 ml apă și se mai fierbe o dată. Soluția se aduce într-o pîlnie de separare de 500 ml și prin extragere cu eter etilic se separă în două straturi: unul superior, care cuprinde alcooli grași dizolvați în eter, iar partea inferioară este formată din săpunurile de potasiu. Se evacuează stratul de săpun în balonul inițial, iar stratul eteric se trece în a doua pîlnie de separare. Săpunul este extras încă de două-trei ori cu eter etilic pînă la epuizare. Trebuie avut grijă ca soluția de săpun să fie caldă, deoarece săpunurile de potasiu sînt greu solubile și precipită. Straturile de eter reunite se spală cu apă caldă la temperatura de 60°C, se lasă să se scurgă apa pe pereții pîlniei și se repetă această operație de două-trei ori, fără agitare. Săpunul se adună la fundul pîlniei, se îndepărtează și se adaugă primele soluții de săpun. În continuare, se agită cu alcool etilic 25% cald, pînă cînd apa de spălare nu mai prezintă colorație roșie la fenolftaleină.

Extractul eteric, evaporat și uscat la temperatura de 80°C, trebuie să fie liber de cenușă și să reacționeze neutru.

$$\% \text{ nesaponificabile} = \frac{M_1}{M} \ 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului, în g;

M — masa substanței grase luate pentru analiză, în g.

Determinarea substanțelor saponificabile (fracțiunea acidă) se face prin unirea extractelor de săpunuri de la partea nesaponificabilă și a primelor ape de spălare, apoi evaporarea pînă cînd eterul etilic eventual existent se volatilizează.

Soluția de săpun se trece în pîlnia de separare și se tratează cu acid clorhidric în prezență de metiloranj, pînă la roșu și cu exces, pînă cînd se constată că separarea acizilor este clară. Se adaugă eter

Scanned with OKEN Scanner

etilic și se extrag acizii grași în mod obișnuit de trei ori, se evaporă și se usucă la temperatura de 80°C, pînă la masă constantă.

$$\% \text{ saponificabile} = \frac{M_1}{M} 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului, în g;

M — masa substanței grase luate pentru analiză, în g.

Reactivi: hidroxid de potasiu p.a., alcool etilic absolut p.a., eter etilic p.a. și acid clorhidric concentrat.

Determinarea oxiacizilor eventual prezenți, se face prin extracție cu cloroform la epuizare și uscarea reziduului obținut într-un balon adus în prealabil la masă constantă.

Pentru verificarea oxiacizilor obținuți, se efectuează o reacție calitativă de recunoaștere prin dizolvarea reziduului de oxiacizi în alcool etilic. Se prepară o soluție de clorură ferică în apă și se adaugă fenol pînă cînd se obține o coloratie violacee. Se iau cîțiva mililitri din această soluție și se adaugă în extractul alcoolic al oxiacizilor O coloratie verde indică prezența oxiacizilor. Cantitatea de oxiacizi (procentuală) se calculează raportînd masa reziduului obținut la cantitatea de substanță luată pentru analiză.

Reactivi: cloroform p.a., clorură ferică p.a., fenol cristalizat p.a., alcool etilic.

Determinarea acidului lanocerinic ($C_{30}H_{60}O_4$) cu punct de topire de 102—104°C constituie metoda cea mai sigură pentru identificarea prezenței grăsimii pe lînă.

Tehnica de lucru. Se iau 10—20 g substanță grasă, se saponifică cu 10 ml hidroxid de potasiu alcoolic n/2, se adaugă benzen și se fierbe cca 3 ore cu refrigerent ascendent. Soluția de săpun se diluează cu apă distilată pînă cînd se ajunge la concentrația de 65%. Se extrage apoi la cald cu 100 ml eter etilic pentru îndepărtarea substanțelor nesaponificabile. Stratul inferior de culoare închisă, care se separă conține în suspensie sarea de potasiu a acidului lanocerinic, ca un praf alb. Stratul de eter se mai extrage cu alcool etilic 60%, care se adaugă apoi la stratul de culoare închisă. Sarea de potasiu se filtrează la rece și se spală cu alcool de 60%, apoi cu eter etilic. În general, acest precipitat mai conține cca 10% săruri de potasiu ai altor acizi grași greu solubili. După evaporarea eterului, filtrul umed împreună cu precipitatul se fierb cu soluție de alcool

Scanned with OKEN Scanner

diluat și apoi se acidulează cu acid clorhidric. Acizii liberi se filtrează.

Substanța uscată se fierbe împreună cu filtrul în benzen; soluția se filtrează la cald.

După răcire, se separă acidul lanocerinic care pentru purificare se poate recristaliza din benzen, avînd punct de topire de 102—104°C.

Determinarea compoziției fracțiunii alcoolice. Pentru caracterizarea fracțiunii alcoolice formată din alcooli grași superiori, hidrocarburi, colesterină, izocolesterină (lanosterină + agnosterină — oxicolesterină) se determină: punctul de topire, indicele de aciditate, indicele de saponificare, indicele de iod.

Pentru separarea componentelor fracțiunii alcoolice, se utilizează precipitarea fracționată și solubilitatea diferită a acestora în solvenți, folosind proprietatea colesterinei de a forma legături de adiție cu digitonina, rezultînd digitonura de colesterină ($C_{27}H_{46}O \cdot C_{55}H_{94}O_{28}$) și solubilitatea izocolesterinei în alcool etilic, care permite separarea acestor două componente. Oxicolesterina leagă digitonina sub formă solubilă, spre deosebire de lanosterina și agnosterina, care nu precipită.

Prin tratarea precipitatului cu alcool etilic,, pe filtru rămîne colesterină-digitonină, iar în filtrat rămîn fracțiunile solubile, ca oxicolesterină și izocolesterină. Izocolesterina se separă de oxicolesterină prin precipitarea fracționată a primei cu alcool metilic și trecerea celei de a doua în filtrat.

Determinarea hidrocarburilor. Se introduc 50—70 mg din fracțiunea nesaponificabilă într-un vas Erlenmayer și se dizolvă în alcool etilic. Se lasă soluția timp de 12—14 ore în repaus, apoi se filtrează printr-un creuzet filtrant $1G_4$ adus la masă constantă, la temperatura de 105°C.

$$\% \text{ hidrocarburi} = \frac{M_1}{M} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa rezidului obținut, în g;

M — masa substanței analizate, în g.

Reactivi: alcool etilic absolut p.a.

Determinarea colesterinei totale. Colesterina esterificată și colesterina l beră se determină prin extracția colesterinei esterificate odată cu fracțiunea alcoolică, din care se poate analiza. Pentru dozarea colesterinei totale din ceară brută, se folosește reacția Liberman — Bruchard. Sub acțiunea anhidridei acetice și acidului sulfuric, coles-

Scanned with OKEN Scanner

terina extrasă în soluție de cloroform dă o coloratie verde a cărei intensitate este proporțională cu concentrația; comparația culorii se face cu soluție etalon tratată în același mod, la fotometru.

Tehnica de lucru. Se dizolvă 0,055—0,01 g de substanță grasă în cloroform și se aduce la balon cotat de 100 ml. O cantitate de 10 ml din această soluție se introduce într-un balon cotat de 50 ml, la care se adaugă 3 ml anhidridă acetică și 0,1 ml acid sulfuric. Timp de 15 minute se menține într-un termostat la întuneric la temperatura de 30°C, pentru dezvoltarea totală a culorii, și se colorimetrează. În paralel, se efectuează o probă martor, care se menține în aceleași condiții de temperatură și timp.

Reactivi: anhidridă acetică p.a., acid sulfuric p.a., soluție standard colesterină 0,1% (0,1 g colesterină se aduce la balon cotat de 100 ml cu cloroform; 1 ml soluție conține 1 mg colesterină).

Aparatură: fotometrul Dr. Lange.

Determinarea colesterinei esterificate. Se precipită filtratul obținut de la determinarea hidrocarburilor cu soluție alcoolică 1% digitonină. Se lasă precipitatul să se depună minimum 12 ore și se filtrează printr-un creuzet filtrant $1G_4$ tarat. Pe filtru rămîne digitonura de colesterină, care se usucă 10 minute la temperatura de 60°C, apoi 30 minute la temperatura de 100°C și se cîntărește. Pentru a se obține conținutul de colesterină esterificată, se utilizează factorul de transformare $f=0{,}2430$.

Filtratul se utilizează la determinarea oxicolesterinei și izocolesterinei.

Reactivi: soluție alcoolică de digitonină 1%.

Determinarea izocolesterinei (agnosterină + lanosterină). Se aduc 50 ml din filtratul obținut de la precipitarea colesterinei cu digitonină, la balon cotat de 100 ml.

Se precipită izocolesterina cu alcool metilic la temperatura de 60°C și se răcește brusc la temperatură scăzută. Precipitatul obținut se filtrează printr-un creuzet filtrant $1G_4$, se usucă la temperatura de 40°C și se cîntărește.

$$\% \text{ izocolesterină} = \frac{M_1}{M} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului obținut, în g;

M — masa substanței grase, în g.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru verificarea purității izocolesterinei, se utilizează reacția Liberman — Burchard: reziduul obținut se tratează cu 1 ml anhidridă acetică, 0,1 ml acid sulfuric și se lasă la întuneric pînă la dezvoltarea totală a culorii; se obține o coloratie galbenă-verzuie, care după un scurt timp, devine galbenă curat, diferențiindu-se astfel de reacția colesterinei.

Reactivi: alcool metilic p.a., anhidridă acetică p.a. și acid sulfuric p.a.

Determinarea oxicolesterinei se face adăugînd la 50 ml din filtratul obținut de la dozarea colesterinei, 2—3 ml acid glacial și 8 picături acid sulfuric concentrat. Se obține o coloratie roșie-gălbuie, care trece în albastru-verde și în ultima treaptă, în verde.

Reacția se intensifică la adaosul unei picături de clorură ferică, chiar după cîteva secunde.

Se colorimetrează față de o probă etalon, la care s-au adăugat aceleași cantități de reactivi.

Reactivi: acid acetic glacial și acid sulfuric concentrat p.a.

Fracțiunea acidă este alcătuită din acizi grași superiori și oxiacizi.

Indicii fizico-chimici caracteristici care trebuie determinați sînt: punctul de picurare, indicele de iod, indicele de aciditate și indicele de saponificare.

Determinarea compoziției substanțelor hidrosolubile (Suint). Suintul este fracțiunea organică și anorganică solubilă în apă, la temperatura de 45°C.

Pentru extragerea substanțelor hidrosolubile, se folosește temperatura de 45°C, pentru a nu dizolva și părțile solubile ale fibrei.

Pentru că lîna conține substanțe aderente fin dispersate (nisip, pămînt), se separă prin filtrare.

Extracția substanțelor hidrosolubile se face tratînd 10—20 g fibre de lînă, din care s-a extras în prealabil ceara, cu 200 ml apă distilată la temperatura de 45°C, în porțiuni succesive de cîte 50 ml. Se filtrează printr-o pîlnie Büchner. Lîna și reziduul din pîlnie se usucă pînă la masă constantă, la temperatura de 105°C. Filtratul

Scanned with OKEN Scanner

obținut se aduce la balon cotat de 500 ml și se folosește la determinarea pH-ului și a compoziției chimice.

$$\% \text{ substanțe hidrosolubile} = \frac{M_1 - (M+I)}{M_1} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa de lînă luată pentru determinare, în g;
M — masa de lînă extrasă, în g;
I — impurități rămase pe filtru, în g.

Determinarea pH-ului se efectuează electrometric în soluția obținută de la determinarea substanțelor hidrosolubile.

Determinarea alcalinității prin metoda volumetrică se bazează pe neutralizarea unui anumit volum de extract hidrosolubil, cu un acid mineral, în prezența unui indicator colorat. O cantitate de 200 ml extract hidrosolubil se introduce într-un vas conic de 200 ml, se adaugă două-trei picături metiloranj și se titrează cu acid clorhidric 0,1 *n*.

1 ml HCl 0,1 n corespunde la 0,0053 g Na_2CO_3

$$\% \ Na_2CO_3 = \frac{V_1 \cdot 20 \cdot 0.0053}{V_2 \cdot 500} \cdot 100,$$

în care:

V_1 — volumul de HCl 0,1 *n* utilizat la titrarea probei, în ml;
V_2 — volumul soluției analizată, în ml.

Reactivi: acid clorhidric 0,1 *n* și metiloranj 0,1%.

Determinarea bioxidului de siliciu (colorimetric) constă în formarea cu ionul molibdat, a heteropoliacidului silicomolibdenic $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]nH_2O$, de culoare galbenă, în reducerea pînă la combinația complexă de culoare albastră și în măsurarea densității optice a complexului format. Complexul silicomolibdenic se formează cantitativ la *p*H 1,6—2,0. Intensitatea culorii albastre depinde de pH și de concentrație. Prezența aluminiului, calciului, magneziului în soluție, nu împiedică determinarea. Sărurile de fier trivalent care depășesc 1%, determină apariția nuanței verzui a soluției. Cantitățile mici de fosfor nu împiedică determinarea.

Tehnica de lucru. Din soluția cu substanță hidrosolubilă se iau 5—10 ml într-un balon cotat de 25 ml, se adaugă două-trei picături de *N*-nitrofenol, pînă la apariția culorii galbene și încă 3 ml, apoi se adaugă 2 ml soluție molibdat de amoniu. După amestecare, balo-

Scanned with OKEN Scanner

nul se așează într-o baie de apă. Soluția se încălzește pînă la temperatura de 60°C, apoi se răcește; se adaugă 5 ml soluție de sulfit de sodiu saturată, se diluează cu apă pînă la semn, se amestecă cu atenție și se colorimetrează; după 20 min se compară la colorimetru cu etalonul, care se prepară o dată cu soluția de cercetat și se măsoară intensitatea culorii la fotocolorimetru, utilizînd filtrul roșu. Se determină conținutul de bioxid de siliciu după curba de etalonare.

Pentru prepararea soluției etalon, într-un balon cotat, identic se măsoară cantitatea de soluție etalon de bioxid de siliciu, astfel încît culoarea ei să fie pe cît posibil mai apropiată de culoarea soluției de cercetat, apoi se neutralizează cu acid clorhidric în prezența a două-trei picături *N*-nitrofenol și se prelucrează în modul descris mai sus.

Pentru trasarea curbei de etalonare, în baloanele cotate de 25 ml se măsoară, din microbiuretă, diferite cantități de soluție etalon de silicat de sodiu (conținînd 0,1 mg bioxid de siliciu într-un ml), cu intervalul de 0,01 mg. Soluțiile se neutralizează în prezența *N*-nitrofenolului și apoi se procedează în modul descris mai înainte. După 20 minute se măsoară densitatea optică a fiecărei soluții și se construiește curba de etalonare, înscriind pe axa absciselor concentrația de bioxid de siliciu, iar pe axa ordonatelor densitatea optică a soluțiilor. Se introduce corecția pentru conținutul de bioxid de siliciu la toți reactivii folosiți. În acest scop, se efectuează o probă martor și din conținutul de bioxid de siliciu aflat se scade proba martor.

Conținutul de bioxid de siliciu, în cazul determinării fotocolorimetrice, se calculează după relația:

$$\% \ SiO_2 = \frac{(C_{et} - C_0)}{M} \cdot 100,$$

în care:

C_{et} este cantitatea de SiO_2 aflată din curba de etalonare, în soluția de analizat, în mg;

C_o — cantitatea de SiO_2 aflată din curba de etalonare, în proba martor, în mg;

M — masa probei, în mg.

Aparatură: spectrofotometru sau fotocolorimetru.

Reactivi: acid clorhidric 0,5 *n*; N-nitrofenol soluție alcalină 0,1%; silicat de sodiu; soluție etalon (se dezagregă 0,1 g cuarț pur cu 1 g carbonat de sodiu într-un creuzet de platină, topitura se dizolvă în apă fierbinte, soluția se trece într-un balon cotat de

Scanned with OKEN Scanner

1 000 ml, iar după răcire, soluția se diluează pînă la semn, cu apă distilată; 1 ml soluție conține 0,1 mg bioxid de siliciu); pentru a preveni impurificarea cu acid silicic provenit din alcalinizarea sticlei, soluția se păstrează într-un flacon căptușit cu un strat de parafină, sau într-un vas de polietenă; molibdat de amoniu, soluție apoasă de 10%, proaspăt preparat (se păstrează într-un flacon căptușit în interior cu parafină sau într-un vas de polietenă); preparat comercial de molibdat de amoniu, se recristalizează turnînd soluție apoasă de sare saturată și filtrată într-un volum egal de alcool etilic, pentru a se obține un compus cu conținut mediu de sare, iar în soluție se adaugă amoniac, pînă la degajarea unui miros persistent (cristalele separate se filtrează pe pîlnia Büchner și se usucă la aer); sulfit de sodiu, soluție saturată ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) se dizolvă la temperatura de 20°C în apă distilată pînă la obținerea unei soluții saturate (20,7 g în 100 ml); sulfitul de sodiu, păstrat mai multă vreme în aer, se alterează și se oxidează pînă la sulfat și de aceea, pentru prepararea soluției se iau cristale nealterate, folosindu-se reactivul proaspăt preparat.

Determinarea conținutului total de fier (metoda amperometrică) se efectuează reducînd fierul (*III*) cu bismut metalic pînă la fier (*II*), care se dozează ampermetric. Metoda de titrare ampermetrică se bazează pe măsurarea curentului de difuziune care se află între electrodul indicator și electrodul de comparație, la o forță electromotoare corespunzătoare. Prin această metodă se poate efectua titrarea soluțiilor puternic diluate (de ordinul 10^{-4}—10^{-5}. De aceea, ea este deosebit de utilizată pentru stabilirea punctului de echivalență la microdeterminări.

Drept electrod indicator poate servi un electrod de mercur picurător, însă este mai bine să se utilizeze un microelectrod rotativ de platină. În acest caz, nu este necesar să se îndepărteze oxigenul din soluția de cercetat. Ca electrod de comparație se folosește un electrod de calomel cu soluție saturată de clorură de potasiu.

Titrarea este bine să se facă în funcție de potențialul de oxidare al Fe (II) la +1,0 V. Se titrează cu o soluție de 10—20 ori mai concentrată decît soluția de cercetat, pentru a se reduce la minimum corecția pentru modificarea intensității curentului, legată de diluare.

A p a r a t u r ă : aparat pentru reducere cu bismut metalic, tub cu bioxid de carbon, aparat pentru titrarea ampermetrică și vas pentru titrarea cu microelectrod.

Scanned with OKEN Scanner

Reductorul *1* (fig. 13) pentru reducerea cu bismut metalic se umple cu apă pînă la partea mai largă a tubului; în partea de jos a tubului, lîngă gîtuire, se introduce un tampon de vată de sticlă. Se introduce apoi în tub bismut metalic sfărîmat. La un asemenea procedeu de umplere a reductorului, între particulele de metal nu rămîn bule de aer. Reducătorul cu bismut metalic, se spală cu 100 ml acid sulfuric *2 n* și lichidul se scurge de fiecare dată numai

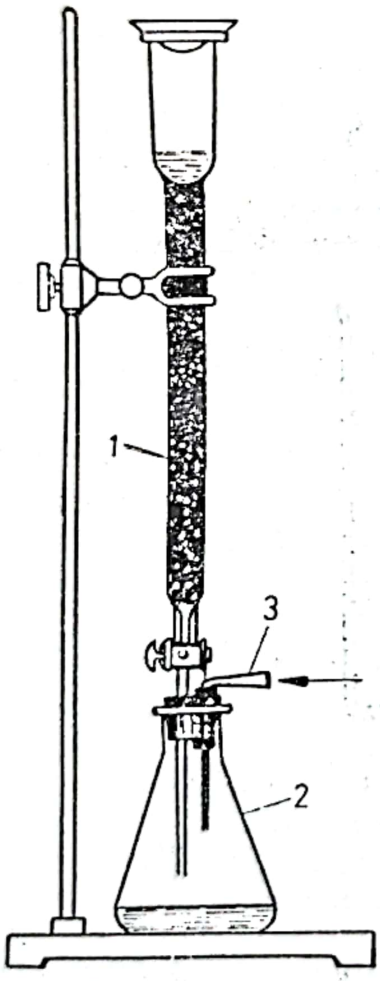


Fig. 13. Aparat pentru reducere.

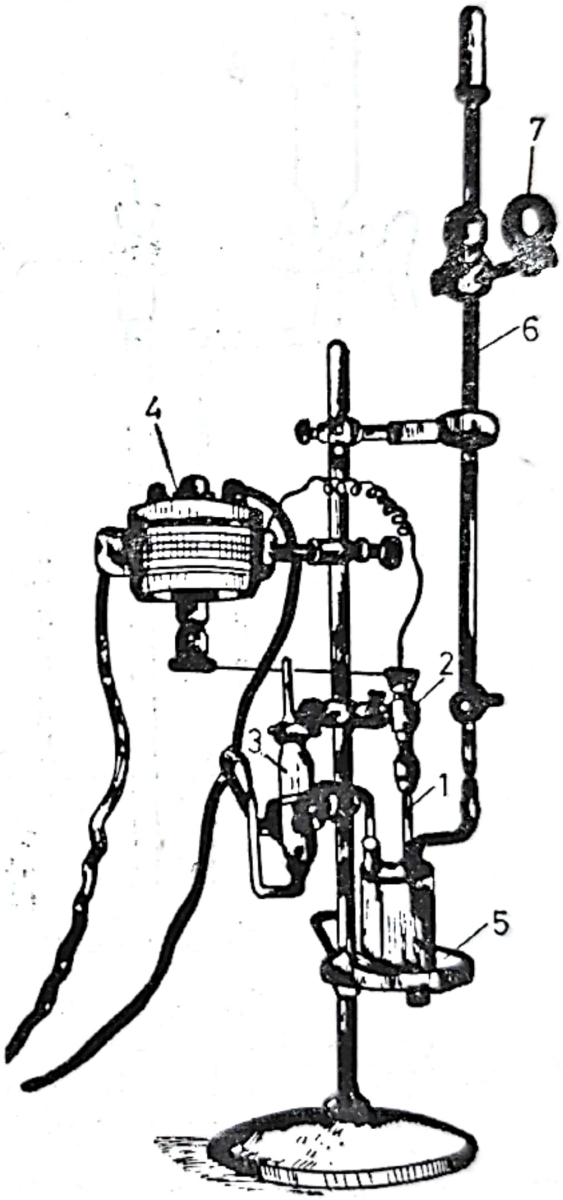


Fig. 14. Aparat pentru titrare amperometrică:

1 — microelectrod rotativ din platină; *2* — manșon pentru tubul de sticlă microelectrod; *3* — electrod de comparare de calomel; *4* — motor electric; *5* — suport; *6* — biuretă de 5 ml; *7* — lupă.

Scanned with OKEN Scanner

pînă la nivelul superior al metalului. Metalul aflat în reducător trebuie să fie în permanență acoperit cu soluție diluată de acid sulfuric, pentru a preveni oxidarea suprafeței sale cu oxigenul din aer. Balonul conic *2* de 50 ml se închide cu dop de cauciuc prevăzut cu două orificii. Într-un orificiu se introduce reductorul umplut și spălat, iar în cel de al doilea, tubul *3* pentru trecerea bioxidului de carbon.

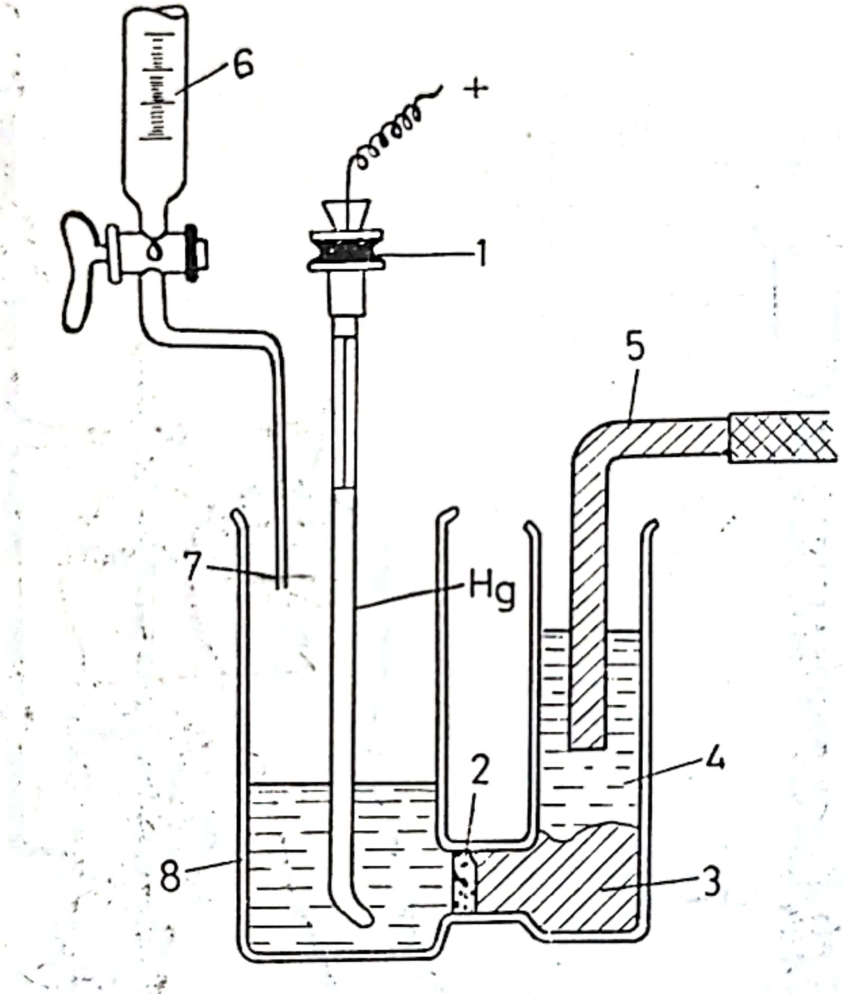


Fig. 15. Vas pentru titrare cu microelectrod:
1 — microelectrod; *2* — placă poroasă de sticlă; *3* — agar-agar electrolit; *4* — electrolit; *5* — tub umplut cu agar-agar în soluție de KCl; *6* — microbiuretă; *7* — ceară; *8* — soluție pentru titrare.

Se montează aparatul pentru titrare ampermetrică (fig. 14). Titrarea se efectuează într-un vas special (fig. 15), sau într-un pahar cilindric de 25 ml. Microelectrodul de platină rotativ din fig. 14, se confecționează dintr-un tub de sticlă cu pereți groși, avînd diametrul de 6 mm, la capătul căruia se fixează, prin topire, o sîrmă nouă de platină cu diametrul de 0,5 mm și lung de 10 mm (la titrarea soluțiilor 0,002 n se poate folosi și un electrod mai scurt).

Scanned with OKEN Scanner

La o distanță de 10 mm de la capătul sudat, tubul se îndoaie sub un unghi obtuz. În interiorul tubului se introduce mercur pentru realizarea contactului. Pentru curățire, electrodul se șterge cu o bucată de țesătură, iar după întrebuințare mai îndelungată, se spală cu acid azotic. Drept puncte de contact între electrodul indicator și electrodul de comparație, servește agar-agar, care conține o soluție împotriva impurificării la titrare. Se introduce în pahar sifonul cu lichid, format dintr-un tub de sticlă lung de 150 mm și diametrul 10 mm, care are la un capăt un dop de agar-agar sau care este sudată pe placă din masă filtrantă densă. În tub se toarnă soluție saturată de clorură de potasiu, care din cînd în cînd se înlocuiește cu alta proaspătă.

Tehnica de lucru. O cantitate de 10 ml soluție de substanță hidrosolubilă extrasă, la care se adaugă 10 ml soluție de spălare, se toarnă în pîlnia reductorului. În balonul conic al aparatului pentru reducere, se introduc 5—10 ml acid sulfuric (1 : 1) și se trece bioxid de carbon. Apoi se deschide robinetul reductorului. Soluția de analizat se reduce, trecînd cu o viteză de aproximativ o picătură pe secundă. Imediat ce nivelul lichidului în reductor ajunge pînă la suprafața metalului, în pîlnie se toarnă 5 ml lichid de spălare, care se trece prin reductor cu aceeași viteză. Spălarea se repetă de două-trei ori, iar viteza de curgere a soluției poate fi mărită pînă la două-trei picături pe secundă. Soluția redusă, se trece în vasul de titrare, se așează pe masă și se coboară electrodul și sifonul cu agar-agar. Se stabilește forța electromotoare în așa fel încît să se obțină curentul de difuziune al ionului care se titrează, sau al reactivului, apoi se cuplează motorul, care pune în mișcare electrodul; din biuretă se adaugă o soluție de vanadat de amoniu sau de sulfat de ceriu (IV). La început se adaugă cîte 0,1 ml de reactiv și se înregistrează indicațiile galvanometrului.

Întrucît curentul de difuziune este proporțional cu concentrația, pe măsura adăugării reactivului fierul se oxidează și curentul respectiv scade. În momentul cînd întreaga cantitate de fier s-a oxidat, curentul devine practic egal cu zero. Punctul de echivalență, se găsește grafic în care scop se construiește o curbă, trasînd pe axa ordonatelor indicațiile galvanometrului în microamperi, iar pe axa absciselor, volumul soluției de oxidant adăugat, în mililitri. Punctul de intersecție a două linii corespunzătoare modificării curentului înainte și după punctul de echivalență arată volumul soluției oxidantului (în mililitri) consumat pentru titrarea fierului.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de fier se calculează după relația:

$$\%Fe_2O_3 \text{ total} = \frac{V \cdot F}{M} \cdot 100,$$

în care:

V este volumul soluției de sulfat de ceriu (IV) sau de vanadat de amoniu consumat pentru titrare, în ml;

F — titrul soluției de sulfat de ceriu sau vanadat de amoniu exprimat, în mg oxid de fier;

M — volumul soluției de substanțe hidrosolubile luate pentru analiză, în mg.

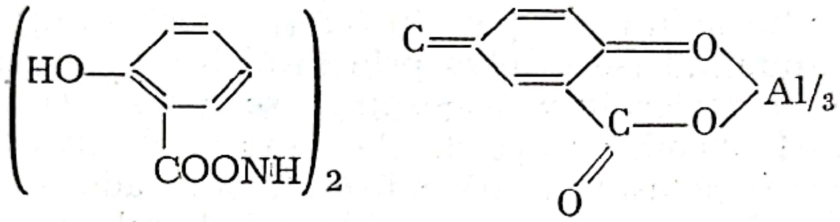
Reactivi: bismut metalic chimic pur, preparat prin electroliză sau prin substituire cu zinc din soluție clorhidrică (dacă se folosește metal chimic pur din comerț, se sfărîmă în mojar de porțelan pînă la obținerea granulelor cu mărimea de 0,2—0,3 mm și se cerne pentru îndepărtarea prafului); soluție de spălare, din acid sulfuric 2 n, care conține sulfat de amoniu 1% la care se adaugă, pentru a preveni oxidarea fierului (II) cu oxigen din aer, în procesul de titrare; clorură de potasiu saturată; agar-agar; acid sulfuric 2 n și sulfat de ceriu (IV) soluție 0,01 n în acid sulfuric *n* (se dizolvă 1,7213 g bioxid de ceriu în 28 ml acid sulfuric cu densitatea 1,84, la încălzire) și apoi soluția se diluează cu apă rece pînă la 1 000 ml; în timpul încălzirii cu acid, se poate separa precipitatul de sulfat de ceriu de culoare galbenă-portocalie, care apoi se dizolvă în întregime în apă. Concentrația acidului sulfuric în soluția finală trebuie să fie $\approx 1\ n$; dacă soluția este tulbure, se filtrează printr-un creuzet filtrant $1G_4$; bioxidul de ceriu din comerț este uneori impurificat cu fosfat și datorită acestui fapt, din soluție, cu timpul se separă precipitat de fosfat de ceriu (IV); în acest caz soluția, după ce a fost preparată, trebuie să stea cîteva zile și apoi să se filtreze.

Titrul soluției se stabilește față de sarea Mohr sau mai bine față de soluția de clorură de fier (III), preparată din oxid feric chimic pur prin dizolvarea substanței cîntărite în acid clorhidric. Substanța obținută se reduce în reductor în modul descris mai jos și se titrează cu sulfat de ceriu preparat (soluția titrată se păstrează într-un flacon de culoare închisă). Un alt reactiv este vanadatul de amoniu-soluție 0,01 *n* în acid sulfuric 2 *n* (metavanadatul de amoniu se recristalizează de două ori din apă fierbinte, se răcește cu gheață, se separă soluția, cristalele se spală de două-trei ori cu alcool etilic și se usucă mai întîi în aer liber, apoi în etuvă la temperatura de 50°C). Cantitatea de 1,1700 g metavanadat de amoniu

Scanned with OKEN Scanner

astfel recristalizat, uscat la temperatura de 50°C, se introduce într-un balon cotat de 1 000 ml se adaugă 100 ml apă și 100 ml acid sulfuric diluat (1 : 1), amestecînd pînă la dizolvarea totală a substanței cîntărite. Soluția se răcește pînă la temperatura camerei, se completează la semn cu apă distilată și se agită cu atenție; se păstrează într-o sticlă brună. Un mililitru soluție 0,01 *n* vandat de amoniu sau sulfat de ceriu (IV) corespunde la 0,7985 mg oxid de fier. Dacă se lucrează cu preparat nepurificat, titrul soluției 0,01 *n* vandat de amoniu se stabilește față de sarea Mohr sau față de soluția de clorură de fier (III) după reducere.

Determinarea aluminiului prin metoda colorimetrică constă în formarea cu sarea de amoniu a acidului aurintricarbonic (aluminonă) a unei sări complexe interne, de următoarea structură:



și măsurarea densității optice a complexului colorat format. Complexul se formează cantitativ la un *p*H=5,5. Prezența fierului împiedică determinarea. El se îndepărtează prin tratarea cu sulfocianură de potasiu și prin separarea complexului de sulfocianură de fier prin extracție cu alcool amilic.

Tehnica de lucru. Se iau 100 ml din soluția de substanțe hidrosolubile, se neutralizează cu amoniac, evitîndu-se un exces din acesta (pînă la reacție slab acidă) și se diluează pînă la 100 ml. Apoi, 10 ml din această soluție se amestecă cu 1 ml sulfocianură de potasiu 10% și se agită de două ori cu 1 ml alcool amilic într-o pîlnie de separare. Se separă soluția apoasă de stratul superior alcoolic, care conține sulfocianură ferică. Printr-o a doua agitare cu alcool amilic, se separă restul de sulfocianură ferică; apoi se adaugă 20 ml soluție tampon (cu *p*H=5,5), 2 ml aluminonă 0,1% și după o oră se măsoară densitatea optică a soluției. Se construiește curba de etalonare, determinînd pe axa absciselor concentrația de aluminiu, iar pe axa ordonatelor, densitatea optică a soluțiilor. Se introduce corecția pentru conținutul de trioxid de aluminiu, la toți reactivii folosiți. În acest scop se efectuează o probă martor. Din conținutul de trioxid de aluminiu aflat, se scade rezultatul probei martor.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de aluminiu, în cazul determinării fotocolorimetrice, se calculează după formula:

$$\%Al_2O_3 = \frac{C_{et} - C_0}{M} \cdot 100,$$

în care:

C_{et} este cantitatea de Al_2O_3 aflată după curba de etalonare din volumul soluției de analizat, în mg;

C_o — cantitatea de Al_2O_3 aflată după curba de etalonare din proba martor, în mg.

Aparatură: fotometru Dr. Lange.

Reactivi: soluție tampon pH=5,5 (0,20 mval acetat de sodiu +0,025 mval acid clorhidric la 1 ml); aluminonă 0,1%, amoniac concentrat p.a., sulfocianură de potasiu 30%, alcool amilic p.a., soluție etalon de aluminiu (se dizolvă prin încălzire 0,5 g aluminiu metalic în 10 ml acid clorhidric concentrat, se răcește și se aduce la balon cotat de 1 000 ml, cu apă distilată sau se dizolvă 8,792 g sulfat de aluminiu și potasiu în apă bidistilată și se aduce la balon cotat de 1 000 ml); pentru analiză se diluează 10 ml din soluțiile de mai sus la balon cotat de 1 000 ml; 1 ml soluție conține 0,0005 mg aluminiu; această soluție se folosește numai proaspătă.

Determinarea calciului prin metoda volumetrică se bazează pe precipitarea calciului sub formă de oxalat de calciu insolubil, dizolvarea în acid sulfuric și titrarea acidului oxalic format cu permanganat de potasiu.

Determinarea magneziului constă în precipitarea magneziului sub formă de fosfat de magneziu și amoniu din apele de spălare de la separarea calciului. Fosfatul obținut se trece în pirofosfat și se cîntărește.

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = CaC_2O_4$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 = 2ClNa + MgNH_4PO_4$$

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow 2NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7$$

Tehnica de lucru. Într-un pahar cilindric de laborator, se introduc 100—200 ml din soluția de substanțe hidrosolubile extrase.

Scanned with OKEN Scanner

Se acidulează slab cu acid acetic și se încălzește la fierbere. În soluția fierbinte se adaugă un exces de oxalat de amoniu, apoi amoniac, pînă la reacție slab alcalină. Se continuă fierberea încă cîteva minute, se acidulează cu acid acetic, apoi soluția se tratează cu fosfat disodic și amoniac pînă ce soluția redevine slab alcalină. Se fierbe 5 minute și se lasă în repaos 4 ore, după care se filtrează. Precipitatul se spală pe filtru cu 20 ml apă, în 4—5 porțiuni, pînă ce filtratul prezintă reacție neutră. Apoi se trece cantitativ cu un curent de apă într-o capsulă de porțelan. Se încălzește la temperatura de 80—90°C, se adaugă două picături indicator roșu metil și se titrează (încă fierbinte) cu acid clorhidric pînă la virajul slab roz.

Precipitatul de oxalat de calciu rămas în lichid după titrare se dizolvă în acid sulfuric, iar acidul oxalic pus în libertate se titrează cu permanganat de potasiu.

1 ml HCl 0,1 *n* corespunde la 2 mg MgO.

1 ml $KMnO_4$ 0,1 *n* corespunde la 2,8 mg CaO.

Conținutul în MgO se calculează după formula:

$$\%MgO = \frac{2V_1}{V} \cdot 100,$$

în care:

V_1 este volumul de acid clorhidric 0,1 n utilizat la titrare, în ml;

V — volumul de soluție cu substanțe hidrosolubile luat pentru determinare, în ml.

Conținutul în CaO se calculează după formula:

$$\%CaO = \frac{V_2 \cdot 2,8}{V} \cdot 100,$$

în care:

V_2 este volumul de $KMnO_4$ 0,1 *n* utilizat la titrare, în ml;

V — volumul de soluție cu substanțe hidrosolubile luate pentru determinare, în ml.

Reactivi: amoniac 25%, acid acetic 2 *n*, oxalat de amoniu normal, fosfat disodic normal, acid clorhidric 0,1 n, acid sulfuric 30%, permanganat de potasiu 0,1 *n* și roșu metil 0,1%.

Determinarea sodiului și potasiului prin metoda flamfotometrică. Metoda se bazează pe excitarea atomilor unui element într-o flacără, pentru a emite radiații de lungimi de undă determinată, a căror intensitate poate fi măsurată prin fotometrie. Prin metoda directă, concentrația inițială a cationului dozat este dedusă din valoarea absolută a intensității emisiei spectrale măsurate.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatură: flamfotometre (prospectele indică punerea în funcțiune și modul de lucru) la care se adaptează un fototub sensibil radiațiilor cuprinse între 400—625 nm pentru sodiu și între 625—1 000 nm pentru dozarea potasiului; se utilizează de obicei un spectrofotometru Bekmann, model *B*, iar ca gaz de ardere se utilizează oxigenul și acetilena.

Tehnica de lucru. Pentru determinarea sodiului se calculează conținutul aproximativ al soluției cu ajutorul conținutului de ion de clor.

Fie *X* acest conținut, în mg 0/00, de Na.

Într-o serie de patru cuve se introduc succesiv:

Nr. cuvei	I	II	III	*M*
Soluție etalon, Na 0,5‰, în ml	*N*	N′	0	0
Apă distilată, ml	25	25	—	25
Soluție de analizat, ml	—	—	25	—
Conținutul Na+ mg‰	X+10	X—10	X	0
Soluție tampon, ml	1	1	1	1

Se agită energic. Se citește la spectrofotometru, utilizînd fototubul albastru cu λ=585 nm după ce a fost reglată la maximum transmisia aparatului pentru cuva *I*.

Se citesc valorile respective pentru cele trei probe, cît și pentru proba martor. Se trasează curba etalon și se deduce astfel concentrația *X* a soluției de analizat.

Pentru determinarea potasiului, Y într-o serie de patru cuve se introduc succesiv:

Cuva	I	II	III	*M*
Soluție etalon *K* 0,5‰, în ml	0,5	0,25	0	0
Apă distilată, ml	25	25	—	25
Soluție de analizat, ml	—	—	25	—
Conținut de *K* mg‰	10	5	Y	0
Soluție tampon, ml	1	1	1	1

Se agită energic apoi se citește la spectrofotometru, utilizînd un fototub roșu λ=767 nm după ce a fost reglat la maximum de transmisie a aparatului pentru cuva *I*. Se citesc valorile pentru primele trei cuve, cît și pentru martor. Se construiește curba de etalonare. Se deduce concentrația *Y* a soluției de analizat. Curba de etalonare indică direct conținutul în mg ioni de potasiu pentru 1 000 ml soluție.

Scanned with OKEN Scanner

În general, se ajustează aparatul la maximum de transmisie de 80% pentru a putea extrapola dacă concentrația necunoscută nu a fost cuprinsă între limitele etaloanelor. Totuși, dacă rezultatele sînt prea îndepărtate, se face un alt etalon mai potrivit.

Se iau precauții pentru a se spăla pulverizatorul cu apă distilată înainte de fiecare serie de determinări. Este necesar să se efectueze două sau trei citiri și a se lua media.

Reactivi: soluție etalon de sodiu 0,5 g 0/00 (preparată din 1,2717 g clorură de sodiu pură, uscată și 1 000 ml apă distilată; se păstrează într-o sticlă Pyrex sau din clorură de polivinil), soluția etalon de potasiu 0,5 g 0/00 (preparată din 0,955 g clorură de potasiu și apă distilată 1 000 ml), soluție tampon pentru sodiu și potasiu (se saturează succesiv aceeași cantitate de apă distilată cu clorură de calciu, clorură de potasiu, clorură de magneziu și se filtrează soluția după saturare).

Metoda compensării se bazează pe considerația că dacă două celule fotoelectrice, luminate de aceeași sursă de lumină, sînt montate în compensare și se măsoară concentrația unei soluții al cărei cation de dozat este litiul, galvanometrul montat între polii celulari nu înregistrează nici un curent. Pulverizarea în flacără a unei soluții necunoscute, conținînd aceeași concentrație de sodiu sau potasiu ca cea precedentă, produce o deviere. Diferența între indicațiile celor două determinări corespund diferenței de concentrație a ionului cercetat.

Aparatură: fotometru cu flacără, care permite adaptarea unei a doua celule de compensare.

Reactivi: soluție etalon de sodiu 1 g 0/00; soluție etalon de potasiu 1 g 0/00; soluție etalon de litiu 1 g 0/00 în acid clorhidric.

Stabilirea curbei de etalonare:

a) se cercetează concentrația optimă de litiu, cunoscînd că celula de litiu deviază spotul către stînga, iar celula de sodiu și potasiu spre dreapta, stabilind o soluție care să anuleze cei doi curenți în compensare; pentru aceasta se prepară o soluție care conține concentrația maximă de ioni de potasiu sau de sodiu de dozat și se adaugă cantități succesive de litiu, pînă la echilibru (spotul galvanometrului este la zero);

b) se stabilește o serie de cinci etaloane a căror concentrație în litiu rămîne constantă, iar cel de sodiu și potasiu variază; se efectuează măsurătorile, utilizînd filtru cu λ=585 nm pentru sodiu, 769 nm pentru potasiu și se construiește curba de etalonare.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica de lucru. Într-un volum cunoscut de soluție de analizat, se adaugă litiu astfel ca să se obțină aceiași concentrație ca în soluțiile etalon; se efectuează determinarea la fotometru, cu $\lambda =$ $= 585$ nm pentru sodiu și 769 nm pentru potasiu și se citește pe curba stabilită.

Curba dă direct rezultatele în mg ioni de sodiu sau potasiu pe litru de soluție analizată.

Această metodă de compensare este mai precisă și mai sensibilă decît metoda directă; indicațiile sînt independente de variația flacării și a presiunilor.

Pentru precizia determinărilor este recomandabil, ca, după ce s-a găsit concentrația căutată, să se experimenteze cu încă două etaloane apropiate.

Determinarea fosfaților prin metoda colorimetrică se bazează pe obținerea heteropoliacidului fosfomolibdenic $H_3P(Mo_3O_{10})_4$ de culoare galbenă-pai, care se reduce apoi cu clorură stanoasă, pînă la heteropoliacid de culoare albastră și în măsurarea intensității colorației albastre cu ajutorul fotocolorimetrului.

Intensitatea colorației se supune legii absorbției luminii pînă la un conținut de 0,05 mg pentoxid de fosfor în 50 ml.

Modificarea cantității de reactivi adăugați și a succesiunii adăugării lor poate atrage modificarea intensității colorației și micșorarea stabilității ei.

Un exces de reducător duce la formarea gradelor inferioare de oxidare a molibdenului, de culoare galbenă, care atribuie soluției o culoare verzuie. Concentrația optimă de clorură stanoasă este de 5 mg la 60 ml soluție.

La temperatura de 18—20°C, soluțiile colorate își păstrează timp de 20 minute intensitatea. Pentru stabilizarea colorației se recomandă să se adauge puțină soluție de gumă arabică.

Conținutul de peste 1 mg oxid de fier în 50 ml soluție produce apariția nuanței verzi și micșorează stabilitatea colorației.

Influența Fe (III) se poate înlătura prin reducerea cu bisulfit de sodiu înainte de adăugarea molibdatului de amoniu.

Influența unor cantități mari de Fe (II), care provoacă creșterea intensității culorii cu 3—4%, se înlătură adăugînd aceeași cantitate de fier în soluția etalon.

Tehnica de lucru. O cantitate de 100 ml din extractul de substanță hidrosolubilă se acidulează cu 1 ml acid acetic și se evaporă la sec. Reziduul se reia de cîteva ori cu acid azotic și se spală cu apă distilată. Se adaugă o picătură de permanganat de potasiu

Scanned with OKEN Scanner

pentru oxidarea substanțelor organice și se fierbe pînă la reducerea totală a compușilor de oxidare superiori ai manganului. Dacă rămîne un reziduu insolubil, se filtrează colectîndu-se filtratul într-un balon cotat de 50 ml. În soluție se introduc 10 ml soluție molibdat de amoniu, agitînd și apoi se adaugă cu picătura încet, agitînd continuu 5 ml soluție clorură de staniu (II).

Balonul se umple pînă la semn cu apă distilată, soluția se agită și după 2—3 min se măsoară densitatea optică a soluției la fotocolorimetru, folosind un filtru de lumină cu domeniu de trecere de 650—700 nm.

Drept soluție de comparare se întrebuințează apa distilată.

Colorimetrarea trebuie să se facă timp de 10 minute. Dacă soluția se lasă mai mult de 20 minute, ea poate să-și schimbe culoarea.

Paralel cu analiza se face o probă martor începînd din momentul tratării soluției cu acid azotic, folosind aceleași cantități de reactivi ca și la analiza probei; în calculul rezultatelor determinării se introduce corecția respectivă.

Conținutul de trioxid de fosfor, aflat la efectuarea probei martor, nu trebuie să depășească 0,003 mg P_2O_5. Dacă s-a găsit o cantitate mai mare de fosfor, reactivii trebuie să fie bine purificați. Conținutul de trioxid de fosfor se determină cu ajutorul curbei de etalonare, care se construiește în felul următor: în baloane cotate de cîte 25—50 ml, se introduce din microbiuretă 0,1—0,2—1,0—2,0 ml soluție etalon de fosfat de potasiu. În fiecare balon se adaugă 0,5 ml acid azotic. Se diluează cu apă pînă la 20—30 ml și se adaugă soluție de molibdat de amoniu și clorură de staniu (II) în modul descris mai înainte. După diluare cu apă pînă la semn și agitare, soluția colorată se trece în cuva fotocolorimetrului și se măsoară densitatea optică a soluției, în modul arătat mai sus. Rezultatele măsurătorilor, pentru diferite concentrații în fosfor, se trasează pe hîrtia milimetrică, unde pe axa absciselor se trece conținutul de trioxid de fosfor, iar pe axa ordonatelor densitatea optică. Pentru obținerea unor rezultate juste, într-un balon de aceeași capacitate se introduc 0,5 ml acid azotic; se diluează cu apă pînă la 30 ml, se adaugă molibdat de amoniu și clorură de staniu (II), se diluează pînă la semn cu apă distilată și după 2—3 min se măsoară densitatea optică a soluției; mărimea rezultată se scade din densitatea optică a soluțiilor etalon.

Curba etalon trebuie să se controleze în mod periodic, mai ales cînd se folosesc reactivi noi.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de fosfor transformat în P_2O_5 se calculează după formula:

$$\%P_2O_5 = \frac{(M_1 - M_2)}{V} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa de P_2O_5, aflată cu ajutorul curbei de etalonare, în mg;

M_2 — masa de P_2O_5 aflată în proba martor, în mg;

V — volumul de soluție, în ml.

Aparatură: spectrofotometru sau fotocolorimetru.

Reactivi: acid azotic p.a. (densitate=1,421), permanganat de potasiu soluție 4%, molibdat de amoniu (se dizolvă 1,5 g molibdat de amoniu, după răcire, în soluție se adaugă repede sub agitare 40 ml acid clorhidric d=1,12 și se diluează cu apă pînă la un volum de 100 ml; soluția poate fi păstrată maximum o lună la loc întunecos, într-un flacon cu dop șlefuit), clorură stanoasă soluție 10% (se dizolvă 10 g clorură stanoasă cu 2 ml de apă, prin încălzire, în 25 ml acid clorhidric d=1,12 și se păstrează într-un flacon cu dop bine șlefuit; poate fi folosită maximum o lună).

Pentru determinarea fosfaților se ia un mililitru din prima soluție și se diluează cu 300 ml apă distilată, în prealabil fiartă; această soluție se prepară zilnic. Este de dorit ca în soluție să se adauge gumă arabică în cantitate de 1%; fosfatul de potasiu (cristalele) se spală cu alcool și se usucă în exicator în prezența acidului sulfuric; (cantitatea de 19,168 mg fosfat de potasiu se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml și se amestecă bine; 1 ml din soluția preparată corespunde la 0,01 mg pentoxid de fosfor).

Determinarea sulfaților prin metoda nefelometrică constă în precipitarea acestora în mediu de acid clorhidric sub formă de sulfați de bariu, stabilizarea cu ajutorul unei soluții de Tween 20 sau de polivinil pirolidonă și măsurarea suspensiilor omogene la un fotometru.

Stabilirea curbei de etalonare: într-o serie de cuve de încercare se introduc reactivii indicați mai jos:

Cuva	I	II	III	IV	V	VI	VII
Soluție etalon de SO_4^{-2}, ml	0	1	3	5	7	9	10
Apă distilată, ml	39	38	36	34	32	30	29
HCl 0,1 *n*, ml	1	1	1	1	1	1	1
Soluție $BaCl_2$ stabilizată, ml	5	5	5	5	5	5	5
SO_4^{-2}, ml 0/00	0	3	9	15	21	27	30

Scanned with OKEN Scanner

Se agită energic de două-trei ori. După 15 min de repaus, se agită din nou și se citește la fotometru (filtru roșu 650 nm). Se scade din densitatea optică obținută pentru fiecare cuvă densitatea optică obținută la proba martor nr. 1. Se construiește curba de etalonare.

Tehnica de lucru. Într-o cuvă de studiat se introduc succesiv 39 ml soluție de analizat, 1 ml acid clorhidric 0,1 *n*, 5 ml clorură de bariu stabilizată sau clorură de bariu și polivinil pirolidonă. Se prepară în aceleași condiții o probă martor, înlocuindu-se însă apa de analizat cu apă distilată.

Se agită energic și se lasă în repaus 15 min. Se agită din nou și se citește la fotometru (filtru roșu 650 nm), se scade din densitatea optică obținută la proba de analizat, densitatea optică pentru proba martor. Se citește pe curba de etalonare.

Valoarea determinată a curbei dă direct conținutul în mg de sulfat, 0/00.

Proba de încercat trebuie să conțină o cantitate de sulfați sub 2 mg, curba de etalonare reprezentativă variind liniar pentru aceste conținuturi.

Determinarea clorurilor prin metoda turbidimetrică și nefelometrică. Se măsoară intensitatea luminii difuzate de suspensia de clorură de argint (nefelometric) sau slăbirea intensității luminii care a trecut prin această suspensie (turbidimetric). Pentru a preveni coagularea clorurii de argint, înainte de adăugarea azotatului de argint în soluție, se introduce o cantitate mică de gelatină. Pentru a se obține rezultate reproductibile, este necesar să se respecte totdeauna cu strictețe condițiile identice de obținere a soluțiilor tulburi. Variația temperaturii soluțiilor, prezența electroliților, concentrația azotatului de argint adăugat, ordinea de introducere a reactivilor și timpul începutului de măsurare al tulburării, după ce s-a introdus azotatul de argint, influențează asupra intensității tulburării. Are o influență deosebit de mare timpul începutului și sfîrșitului măsurării, agitarea soluției în timpul adăugirii azotatului de argint, care trebuie introdus repede cu agitare energică. Tulburarea se intensifică în prezența sulfaților. De aceea, dacă soluția de cercetat conține sulfați, ei trebuie să fie introduși în soluția etalon.

Rezultate eronate se pot obține și în cazul cînd din soluție, la neutralizarea ei cu acid, precipită acidul silicic. În acest caz analiza se repetă.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea clorului prin această metodă trebuie să se facă departe de razele solare directe și la fel ca și în alte metode, reactivii folosiți și apa distilată să fie lipsiți de clor; în laborator nu trebuie să se evapore în acest timp soluții de acid clorhidric.

Prin procedeul turbidimetric, cu utilizarea fotocolorimetrului, se pot obține rezultate satisfăcătoare la un conținut al ionului clor, în limitele 0,010—0,100 mg în 15 ml.

Măsurarea se face cu filtru de lumină (536 nm). La fotocolorimetru FEK-N-57, se compară gradul de tulburare a probei de cercetat cu tulburarea soluțiilor etalon.

Prin procedeul nefelometric se poate determina o cantitate de 0,008—0,42 mg clor în 10 ml, cu o precizie pînă la 2%.

Determinările se fac la nefelometru cu filtru verde. Conținutul în clor, atît prin metoda nefelometrică cît și prin cea turbidimetrică, se determină din curba de etalonare construită cu ajutorul a o serie de soluții etalon de clorură de sodiu.

Tehnica de lucru. O cantitate de 5 ml din extractul hidrosolubil se trece într-o eprubetă gradată cu capacitatea de 10—25 ml și se neutralizează cu acid azotic diluat (1 : 1), în prezența unei picături de para-nitrofenol, pînă la decolorarea culorii galbene. Apoi se adaugă un exces (0,1 ml) de acid azotic și eprubeta se introduce într-o baie de apă la fierbere, pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, după care se răcește pînă la temperatura camerei. În soluție se introduce 1 ml soluție 0,1% gelatină. Se agită, se adaugă 0,5 ml soluție 5% azotat de argint și se agită bine conținutul eprubetei. Se diluează cu apă pînă la 10 ml sau 25 ml și din nou se agită 2—3 minute. După 10 minute soluția tulbure se trece în cuva aparatului, după care se face determinarea.

Curba de etalonare se construiește folosindu-se soluția etalon de clorură de sodiu. În rezultatele obținute se introduce corecția aflată la proba martor.

Conținutul în clor se calculează cu formula:

$$\% \text{ clor} = \frac{(M_1 - M_2)}{G} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este cantitatea de clor găsită după curba de etalonare, în mg;

M_2 — cantitatea de clor găsită în proba martor, în mg;

G — masa probei luată pentru extracția substanțelor hidrosolubile, în mg.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: acid azotic (sine clor), acid clorhidric diluat (1 : 1), azotat de argint soluție 5%, gelatină soluție 0,1% (stabilă maximum o săptămînă), clorură de sodiu etalon (sarea chimic pură se încălzește într-un creuzet de platină pînă la topire și după răcire se cîntărește 165,85 mg și se dizolvă în 1 000 ml apă distilată; 1 ml conține 0,100 mg clor), paranitrofenol.

Determinarea substanțelor anorganice din extractul cu substanțe hidrosolubile constă în evaporarea unei porțiuni și calcinarea la temperatura de 900°C.

Tehnica de lucru. 100 ml din extractul hidrosolubil se evaporă pe baie de apă la sec, într-o capsulă de platină adusă în prealabil la masă constantă, iar reziduul obținut se calcinează apoi la temperatura de 900°C, într-un cuptor de calcinare pînă la masă constantă; conținutul de substanțe anorganice se calculează cu ajutorul formulei:

$$\% \text{ substanțe anorganice} = \frac{M_1}{M} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului, în g, obținut prin calcinare;

M — masa lînii, în g, din care s-au obținut 100 ml extract.

Determinarea substanțelor organice se obține prin calcul:

$$\% \text{ substanțe organice} = \frac{M_1 - M_2}{M_3} \cdot 100,$$

în care:

M_1 este masa reziduului, în g, obținut prin uscare la temperatura de 105°C;

M_2 — masa reziduului, în g, obținut prin calcinare la temperatura de 900°C;

M_3 — masa lînii, în g, din care s-au extras substanțele hidrosolubile.

Aparatură: cuptor de calcinare cu temperatură termoreglabilă și capsulă de platină de 200 ml.

Determinarea azotului organic, datorit compușilor cu azot din suint (amino-acizi, peptide, uree, acid uric, produse ale metabolismului microfloral din cojoc, cît și produse rezultate prin degradarea hidrolitică a cheratinei), se efectuează prin mineralizare cu ajutorul acidului sulfuric. Amoniacul produs este pus în libertate cu o soluție de hidroxid de sodiu apoi distilat și dozat, fie volumetric fie colorimetric.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatură: aparat microkjeldhal de distilat.

Tehnica de lucru. Se concentrează, prin evaporare 500 ml extract suint la care se adaugă cîteva picături de acid sulfuric și se introduce soluția concentrată într-un balon Kjeldhal de 500 ml. Se adaugă 10 ml acid sulfuric concentrat și 5 g catalizator de mineralizare, se încălzește în nișe pînă la apariția unui fum alb abundent de aldehidă sulfuroasă, se răcește, se adaugă 150 ml apă distilată, se transvasează soluția, în balonul aparatului de distilat, se spală de două ori cu apă distilată balonul Kjeldhal, se culege distilatul în 40 ml de acid sulfuric 0,01 *n*, exact măsurat și mai departe se aplică metoda volumetrică sau colorimetrică.

În determinarea volumetrică, excesul de acid sulfuric, este dozat prin titrare cu hidroxid de sodiu 0,1 *n*, în prezența metiloranjului:

N organic mg 0/00, exprimat în NH_3=(40—*N*)0,34;

N organic exprimat în azot mg 0/00=(40—*N*)0,28

în care:

N este volumul de hidroxid de sodiu 0,01 n utilizați pentru retitrare, în ml.

În determinarea colorimetrică a azotului legat organic, după adăugarea reactivului Nessler se compară coloratia obținută prin distilare cu o gamă de etaloane care conțin aceeași cantitate de soluție și reactivi, a căror concentrație în azot sau amoniac este cunoscută.

Pentru stabilirea curbei de etalonare, într-o serie de tuburi Nessler, numerotate, se introduc reactivii, cum este indicat în tabelul 2, agitînd după fiecare adaos.

Se lasă în repaus timp de 10 minute. Se citește la fotocolorimetru sau spectrofotometru, utilizînd filtrul albastru (λ=400 și 425 nm).

Se scade din densitatea optică determinată pentru proba de analizat, densitatea optică a probei martor (tubul 1). Se construiește curba de etalonare.

Tehnica de lucru. Într-un tub Nessler se introduc 20 ml distilat. Se adaugă 4—5 ml hidroxid de sodiu 0,1 *n*, pentru a neutraliza excesul de acid sulfuric, se completează la 50 ml cu apă distilată, se agită și se adaugă 2 ml reactiv Nessler, se lasă în repaus 10 minute apoi se citește la fotocolorimetru pe filtru albastru, cu λ=400 nm și 425 nm. Se scade din densitatea optică citită pentru proba de analizat, densitatea optică determinată la proba martor și se citește pe curba de concentrație.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Soluții pentru stabilirea curbei de etalonare

Nr. tub	Soluție cu 10 mg clorură de amoniu l/ml	Apă dintilată ml	Reactiv Nessler ml	Conținut azot mg
1	0	50	2	0
2	0,2	49,8	2	0,002
3	0,4	49,6	2	0,004
4	0,7	49,3	2	0,007
5	1	49	2	0,01
6	2	48	2	0,02
7	3	47	2	0,03
8	4	46	2	0,04
9	3	45	2	0,05
10	6	44	2	0,06

Azotul organic, mg $0/00 = v \times 25$,

în care v este concentrația citită pe curba de etalonare.

Scara de colorimetrare stabilită cu clorură de amoniu, nu-și păstrează mult timp coloratia sa normală. Este necesar de a prepara o gamă de etaloane stabile, care se pot obține prin amestecarea unei soluții de cloro-platinat de potasiu cu o soluție de clorură de cobalt. La rîndul lor, aceste soluții se prepară astfel:

Soluția cloroplatinat de potasiu: cloroplatinat de potasiu 2 g, acid clorhidric concentrat 100 ml, apă distilată 1 000 ml. Se dizolvă 2 g sare în 400 ml apă, se adaugă acid și apoi se completează la 1 000 ml.

Soluție de clorură de cobalt: clorură de cobalt cu șase molecule de apă, 12 g acid clorhidric concentrat 100 ml, apă distilată 1 000 ml.

Într-o serie de tuburi Nessler numerotate, se introduc succesiv: cantitățile din tabelul 3.

Tabelul 3

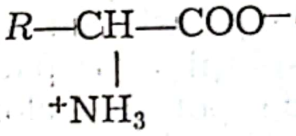
Soluții pentru stabilirea curbei etalon

Nr. tub	Soluție de platină ml	Soluție de cobalt ml	Apă distilată ml	Conținut azot mg
1	1,2	0	48,8	0
2	2,8	0	47,2	0,002
3	4,7	0,1	45,2	0,004
4	5,9	0,2	43,9	0,007
5	7,7	0,5	41,8	0,01
6	12,7	2,2	35,1	0,02
7	17,3	4,5	28,2	0,03
8	19,7	7,1	23,2	0,04
9	20	10,4	14,6	0,05
10	20	15	15	0,06

Scanned with OKEN Scanner

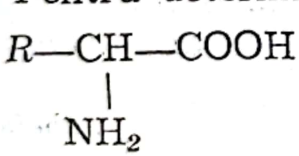
Reactivi: apă distilată lipsită de amoniac (se adaugă cîteva picături de brom în apă distilată, se lasă în repaus 12 ore și se redistilă); hidroxid de sodiu lipsit de amoniac, azotiți și azotați; acid sulfuric concentrat; acid sulfuric 0,01 n; hidroxid de sodiu 0,01 *n*; catalizator de mineralizare, Dumazert, preparat din selenit de mercur 1 g, și sulfat acid de potasiu 24 g; reactiv Nessler preparat din clorură mercurică 13,55 g, iodură de potasiu 36 g și apă distilată 1 000 ml, (se introduce clorură mercurică pulverizată într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 100 ml apă distilată, apoi iodură de potasiu, se agită pînă la dizolvare și se completează la 1 000 ml; această soluție este nealterabilă și cînd se utilizează, i se adaugă 300 ml hidroxid de sodiu d=1,336, constituind astfel reactivul Nessler); soluție etalon de clorură de amoniu (I), preparată din clorură de amoniu 3,82 g și apă distilată 1 000 ml (se folosește soluția proaspăt preparată 1 : 100, ea conține 10 mg N 0/00 sau 12, 16 NH_3 0/00).

Determinarea amino-acizilor se bazează pe proprietatea acestora de a forma în soluția apoasă amfioni de forma:

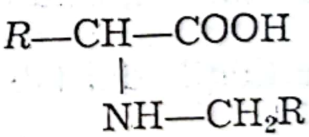


Amfionii se dizolvă atît în acizi cît și în baze. Amino-acizii sînt componenți importanți ai lînii, din care se obține prin hidroliză cu acid clorhidric.

Pentru determinarea conținutului de amino-acizi de tipul



și



se utilizează metoda cu ninhidrină, care se bazează pe măsurarea sau titrarea bioxidului de carbon, care se degajă prin acțiunea ninhidrinei la *p*H cuprins între 1 și 5.

A fost propus un procedeu manometric și o metodă titrimetrică pentru determinarea α-amino-acizilor pe baza reacției cu ninhidrină.

Tehnica de lucru. O probă de hidrolizat cu conținut sub 0,7 mol amino-acid se cîntărește în tubul de gazificare *1* (fig. 16). Volumul se aduce la 5—10 ml prin adăugarea de apă distilată. Se introduc apoi în tubul *1*, 200 ml*) tampon și eventual puțin antispumant (cîteva picături de alcool octilic). Urmele de bioxid de carbon din

Scanned with OKEN Scanner

tubul *1* și din soluția probei se îndepărtează prin trecerea unui curent slab de azot prin soluția încălzită timp de 15 minute.

După trecerea acestui timp, tubul se introduce într-o baie de apă-gheață, se coboară apoi vasul de spălare *2*, spălat în prealabil cu un curent de azot (sau aer lipsit de bioxid de carbon), se adaugă rapid 10 ml soluție hidroxid de bariu 0,2 *n* și 50 ml apă distilată lipsită de bioxid de carbon. În vasul *1* se introduce un exces de ninhidrină. Se închide imediat aparatul și ambele tuburi se încălzesc timp de 30 minute, tubul de gazeificare la temperatura de 90—95°C și vasul de spălare la temperatura de 60—65°C, menținîndu-se un curent slab de azot. După trecerea timpului de încălzire se răcește vasul de spălare și conținutul lui, se introduce cantitativ într-un alt vas, în care se titrează cu acid clorhidric 0,05 *n*, în prezența fenolftaleinei. Pentru calcularea rezultatelor, se are în vedere că 1 ml α-aminoacizi eliberează 1 ml bioxid de carbon. În locul ninhidrinei se poate utiliza hidratul de perinaftindan — 2, 3, 4, — trionă.

Reactivi și soluții: ninhidrină, tampon *I* (2,60 g citrat trisodic se amestecă cu 19,15 g acid citric monohidrat), hidroxid de bariu 0,2 *n*, acid clorhidric 0,05 *n*, fenolftaleină 0,1% soluție alcoolică.

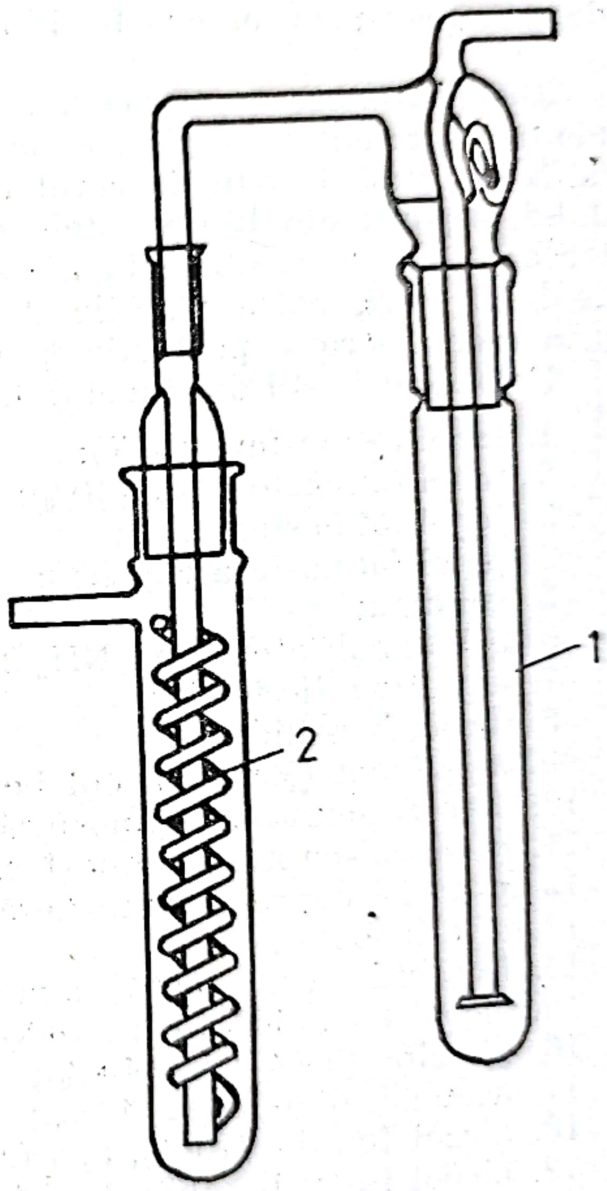


Fig. 16. Aparat pentru determinarea amino-acizilor cu ninhidrină.

Determinarea conținutului în lînă (cheratină). Conținutul în lînă pură se determină prin calcul.

% conținut lînă = 100 — % conținut usuc (ceruri + substanțe hidrosolubile).

* Ninhidrină — 1,2,3-indantrion-hidrat ($C_9H_4O_3 \cdot H_2O$ gr. mol 178,14)

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul în cheratină se mai poate obține și prin determinarea conținutului de azot, după ce în prealabil au fost îndepărtate produsele însoțitoare naturale (ceară și suint). Pentru determinarea conținutului în azot, se aplică metoda Kjeldhal descrisă la determinarea compoziției chimice elementare a fibrelor. Conținutul de azot în lînă este de 16%, deci este suficient a multiplica conținutul de azot găsit prin metoda Kjeldhal, cu coeficientul 6,24.

Determinarea amino-acizilor din cheratină prin cromatografie. Pentru o orientare rapidă a analizelor se dă raportul dintre distanța parcursă într-un interval anumit de timp de pata amino-acidului, separat din hidrolizatele de cheratină, sau din suint și distanța pe care o străbate în același timp frontul dizolvantului, față de linia start, adică valorile de cheratină, fibroină sau din suint prin cromatografie pe hîrtie în dizolvanți caracteristici (tabelul 4).

Coloanele 1—19 din tabelul 4, cuprinde solvenții:

1. fenol (atmosferă HCN);
2. fenol (atmosferă NH_3 3%);
3. fenol (atmosferă CO);
4. fenol (atmosferă cuprică);
5. colidină;
6. *n*-butanol (atmosferă NH_3 3%);
7. alcool amilic terțiar;
8. alcool benzilic;
9. *n*-butanol (50%), alcool benzilic 50% (atmosferă HCN);
10. *o*-crezol-cupronă (atmosferă NH_3 0,1%);
11. *m*-crezol-cupronă (atmosferă NH_3 0,1%);
12. *p*-crezol-cupronă (atmosferă NH_3 0,1%);
13. acid izobutiric;
14. tetrahidrofuran (60%), apă (40%);
15. alcool tetrahidrofurilic (80%), apă (20%);
16. piridină (60%) apă (40%);
17. acetonă (60%), apă (40%);
18. alcool fumilic (75%), apă (25%);
19. alcool furfurilic (67%), piridină (8%), apă (25%).

Coloana 20, cuprinde cantitatea minimă de amino-acizi, în unități γ (gama), vizibilă în ultraviolet după detectarea cu ninhidrină.

Tehnica de lucru. Într-o pîlnie de separare, se saturează reciproc, prin agitare, cele două faze ale sistemului de solvenți. Faza organică se toarnă apoi într-un jgheab (la cromatografia descendentă) sau într-o capsulă (la cromatografia ascendentă). Capsula cu fază apoasă se introduce în spațiul în care urmează a se face deve-

Scanned with OKEN Scanner

Valorile Rf ale amino-acizilor *Tabelul 4*

Aminoacidul	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Alanină	54	54	57	59	32	0,9	10	0,3	0,5	15	24	32	44	67	43	54	55	34	26	0,2
Valină	77	76	78	77	45	22	18	11	15	38	54	60	65	73	64	65	62	50	43	0,2
Leucină	85	83	84	88	58	46	36	21	31	62	73	77	78	78	72	68	69	59	43	0,5
Fenil-alanină	89	87	86	93	59	46	36	36	33	74	83	80	79	73	66	66	64	63	52	5,0
Tirosină	64	63	59	62	64	14	24	14	19	23	35	38	58	72	59	65	63	46	—	3,0
Serină	36	33	33	36	28	0,5	0,8	0,1	0,2	0,5	0,8	13	34	48	34	51	47	20	14	0,3
Treonină	51	41	50	50	32	0,8	0,9	0,2	0,4	0,8	14	21	43	66	46	56	57	35	22	2,0
Prolină	91	85	87	86	35	14	11	12	12	66	75	78	57	73	49	56	58	56	42	1,0
Triptofan	83	—	76	86	62	—	—	—	30	58	69	68	—	78	70	63	58	56	43	2,0
Histidină	69	68	72	69	28	0,9	0,7	0,2	0,3	33	44	52	45	59	31	43	38	25	22	10,0
Arginină	59	89	67	62	16	0,5	0,2	0,1	0.1	44	76	51	40	34	27	31	15	34	17	4,0
Lisină	46	82	50	48	14	0,3	0,2	0,0	0,1	20	54	66	27	—	—	—	—	25	13	3,0
Acid-aspargic	15	12	14	17	22	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	31	38	15	43	45	18	0,7	0,4
Acid-glutamic	25	13	24	28	25	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	38	45	19	48	51	18	0,9	0,1
Cistină	30	24	13	29	14	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,4	0,2	25	—	20	—	—	16	0,6	—
Metionină	80	76	82	81	57	0,5	27	17	21	46	63	68	69	66	67	66	63	55	42	1,0
Glicină	40	40	40	42	25	0,5	0,7	0,2	0,3	0,7	14	19	36	44	28	41	45	21	15	0,1

Scanned with OKEN Scanner

loparea cromatogramei, ca să asigure o atmosferă saturată cu vaporii ambelor faze.

Din proba amestecului de separat, trebuie eliminate în prealabil toate substanțele care perturbează mersul cromatogramei, în special, sărurile anorganice în concentrație mare (ca la suint). Aceasta se face într-un desalifiator care este aparatul cel mai indicat pentru eliminarea sărurilor din soluția de amino-acizi, fie în coloane de schimbători de ioni, fie prin extracție în solvent organic. Se pipetează soluția pe hîrtie, astfel încît să se formeze, fie o pată cu diametrul de cca 5 mm, care conține 0,01—0,3 mg substanță, fie o bandă cu grosimea de cca 5 mm și care conține 0,2—0,5 mg substanță pe centimetru, în lungime. La cromatografia descendentă, linia de start trebuie să se găsească pe partea de hîrtie care iese din jgheab, niciodată între jgheab și vergeaua de sticlă. La cromatografia ascendentă, linia de start trebuie să fie la 15—20 mm de la nivelul lichidului. La cromatografia bidimensională, pata are un diametru de cca 5—8 mm, conținînd 0,3—1 mg substanță.

După uscarea petelor, hîrtia se stabilizează, înainte de cromatografierea propriu-zisă, prin închiderea ei într-un spațiu saturat cu vaporii solventului. Cromatogramele ascendente se developează, folosind dispozitive speciale. Hîrtia cromatografică se prinde cu o capsă, cu o sîrmă de aluminiu sau cu o ață, astfel încît să formeze un cilindru. Soluția amestecului de separat se pipetează într-un punct al hîrtiei, la o distanță de 2—3 cm de margini, după care se introduce cilindrul de hîrtie într-o capsulă, conținînd primul solvent sau sistem de solvenți. Prima developare se termină cînd solventul ajunge la marginea superioară a hîrtiei.

Hîrtia se usucă, se scot capsele și se prind din nou sub formă de cilindru, pe o direcție perpendiculară, pe direcția inițială, astfel ca petele substanțelor separate cu ajutorul primului solvent să formeze un cerc într-un plan paralel cu bazele cilindrului. Prin cufundarea marginii inferioare a cilindrului, într-un alt eluent (solvent) cromatograma se developează în cea de-a doua direcție.

După efectuarea cromatogramei, se usucă hîrtia și se face detectarea petelor. Substanțele pot fi identificate după valorile Rf sau prin cromatografierea în paralel a unei probe de referință. Dacă deplasarea petei unei substanțe necunoscute este identică cu cea a substanței de referință pe mai multe cromatograme și cu diferite sisteme de solvenți, este foarte probabil că cele două substanțe sînt identice. La cromatogramele bidimensionale, modul de dispunere a petelor pe suprafața hîrtiei reprezintă o indicație mai prețioasă decît valorile *Rf*. Cunoscînd schema depunerii petelor unei substanțe

Scanned with OKEN Scanner

separate într-un anumit sistem de solvenți și avînd o oarecare experiență de laborator, acestea pot fi identificate în mod sigur.

b. *Determinarea compoziției fibrelor de mătase*

Fibra de mătase conține fibroină, sericină, săruri minerale și ceruri, în proporție care variază cu rasa viermelui, regiunea sericicolă și condițiile de creștere.

Determinarea conținutului de fibroină. Conținutul de fibroină se determină prin metoda Kjeldhal. Amino-acizii care compun fibroina, se descompun prin dezagregare cu acid sulfuric, în prezența catalizatorilor, iar din determinarea amoniacului, se calculează conținutul de fibroină. Determinarea se efectuează pe probe de mătase degomată, conform metodologiei expuse. Pentru calcul, se are în vedere că 1 ml acid sulfuric normal, corespunde la 0,0140 g azot, adică 0,07642 g fibroină.

Conținutul de amoniac se determină pe proba degomată. Conținutul de fibroină se raportează la mătasea nedegomată.

Determinarea conținutului de sericină. Sericina, avînd în proporții mari grupe polare în catenele laterale, este solubilă în apă la fierbere, ceea ce permite determinarea ei cantitativă.

Tehnica de lucru. O cantitate de 10 g mătase nedegomată, condiționată la umiditate de 65%, se tratează timp de 45 minute la fierbere lentă cu 400 ml soluție 1% săpun de Marsilia.

În acest timp, nivelul flotei se menține constant, cu apă distilată. După fierbere se scoate mătasea, se introduce într-o soluție de carbonat de sodiu 1%, încălzită la temperatura de 40—50°C, pentru a se înlătura precipitarea sărurilor de calciu, apoi se spală în apă distilată. Se usucă la aer și se cîntărește. Diferența dintre cele două cîntăriri, reprezintă conținutul de sericină.

$$\% \text{ sericină (S)} = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100,$$

în care:

G_1 este masa mătăsii degomate, în g;

G_2 — masa mătăsii luate pentru analiză, în g.

Reactivi: soluție de săpun de Marsilia 1% (minimum 75% acizi grași) și carbonat de sodiu 1%.

Pentru identificarea gradului de degomare se poate utiliza reacția cu picrocarmin sau reacția cu amestec de coloranți.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia cu picrocarmin. Proba de mătase degomată este introdusă într-o soluţie de picrocarmin, unde se menţine timp de 5 minute apoi se spală bine cu apă distilată. Dacă sericina este îndepărtată complet mătasea se colorează în galben pentru că fibroina absoarbe acid picric; în cazul prezenţei sericinei, prezintă coloraţie roşie-cafenie.

Reactivi şi soluţii: soluţie de picrocarmin compusă din picrat de amoniu şi sarea de amoniu a carminului, se prepară dizolvînd 4 g fosfat acid de amoniu şi 1 g carbonat de sodiu, în 25 ml apă distilată caldă, adăugînd la soluţia obţinută 5 g picrocarmin dizolvat în 75 ml apă şi încălzind amestecul pînă la obţinerea unei soluţii transparente.

Reacţia cu amestec de coloranţi acizi. Pentru stabilirea gradului de degomare, se introduce o probă tratată în soluţie de colorant, unde se menţine timp de 2—3 min. Apoi se spală bine cu apă distilată. Mătasea complet degomată se colorează în roz, iar cea nedegomată, în verde-cafeniu.

Reactivi: verde acid 100%, 15 g/l; portocaliu aprins acid *H*, 100% 4,5 g/l şi roşu acid 2J, 100% 1,8 g/l, dizolvaţi la cald în 1 000 ml apă distilată; soluţia obţinută este răcită şi se adaugă 0,2 g/l alcool gras sulfatat.

Determinarea extractului alcoolic (ceruri). Prin determinarea extractului alcoolic, se obţin substanţele ceroase, care sînt alcătuite din esterii alcoolilor primari, cu 26—32 C, acizi monobazici saturaţi cu un număr de atomi de C, între aceleaşi limite şi acizi monobazici naturali inferiori. Tot în extractul alcoolic se mai obţin şi hidrocarburi corespunzătoare alcoolilor. Pentru determinarea extractului alcoolic al fibrelor de mătase, se foloseşte aparatul Soxhlet.

Tehnica de lucru. O cantitate de 5—10 g fibră se introduce într-un patron de hîrtie de filtru cantitativă. Se adaugă solventul de extracţie şi după cel puţin 12 sifonări acesta se recuperează. Cerurile extrase în balonul de extracţie, după uscare în etuvă la temperatura de 70°C pînă la masă constantă, se cîntăresc. Masa reziduului uscat, exprimată în procente de masă faţă de materialul fibros utilizat, reprezintă conţinutul în ceruri.

$$\% \text{ ceruri} = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100,$$

în care:

G_1 este masa extractului obţinut, în g;

G_2 — masa materialului fibros luat pentru analiză, în g.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: alcool etilic p.a.

Determinarea conținutului de substanțe minerale constă în calcinarea fibrelor la temperatura de 700°C și cîntărirea reziduului obținut.

Tehnica de lucru. O cantitate de 1—2 g mătase tăiată mărunt, se usucă în fiolă de cîntărire, la temperatura de 105°C, pînă la masă constantă. Apoi se cîntărește prin diferență în creuzet de platină care a fost în prealabil calcinat la temperatura de 750°C. Creuzetul cu materialul fibros se calculează mai întîi la flacără mică și apoi se introduce în cuptorul de calcinare. După răcirea creuzetului cu cenușă în exicator timp de 30 minute, se cîntărește reziduul obținut.

În cazul prezenței urmelor de substanță necalcinată, cenușa se tratează cu 5 ml acid sulfuric, se evaporă pe baie de apă și se calcinează pînă la masă constantă. Conținutul de substanțe minerale, raportat la substanță uscată, se calculează cu relația:

$$\% \text{ substanțe minerale} = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100,$$

în care:

G_1 este masa reziduului obținut prin calcinare, în g;

G_2 — masa materialului fibros luat pentru analiză, în g;

Aparatură: creuzet de platină; cuptor de calcinare, cu temperatură termoreglabilă.

Determinarea compoziției cenușii a fibrelor de mătase. În vederea analizei compoziției cenușei se dezagregă cu carbonat de sodiu și potasiu, topitura obținută se dizolvă în mediu acid și se determină elementele componente prin metode spectrofotometrice sau polarografice.

Determinarea bioxidului de siliciu — metodă spectrofotometrică

Tehnica de lucru. Cenușa obținută prin calcinarea materialului fibros în creuzet de platină la temperatura de 750°C se amestecă cu un gram dintr-un amestec de carbonați. Creuzetul se acoperă cu capacul se introduce în cuptorul de calcinare la temperatura de 800°C unde se menține timp de 30 min pînă se obține o topitură lichidă. După ce se răcește creuzetul, topitura se dizolvă în 10 cm^3 apă distilată fierbinte și se trece cantitativ într-o capsulă de platină care se acoperă cu o sticlă de ceas. Se adaugă cu multă atenție 10 cm^3 acid clorhidric cu care se spală în prealabil creuzetul, în care a fost

Scanned with OKEN Scanner

făcută dezagregarea şi se încălzeşte (fără să ajungă la fierbere) pînă ce se obţine o soluţie clară fără urme de precipitat şi din care s-a eliminat complet bioxidul de carbon.

Conţinutul capsulei se trece cantitativ într-un balon cotat de 200 cm^3, se spală de 2 sau 3 ori capsula adunîndu-se apele în acelaşi balon cotat şi se aduce volumul la semn cu apă distilată.

Din soluţia astfel obţinută se ia într-un pahar Berzelius un volum V măsurat cu biureta, căruia i se aduce *p*H-ul la 1 prin adăugarea de acid sulfuric (*p*H-ul soluţiei se controlează cu *p*H-metrul).

Cantitatea de soluţie care se ia pentru determinarea spectrofotometrică — fiind în funcţie de conţinutul de SiO_2 — va fi astfel aleasă în cît extincţia să fie cuprinsă pe curba de etalonare.

Se adaugă 3 cm^3 soluţie de molibdat de amoniu, se agită şi se lasă să stea 15 minute, apoi se adaugă 2 cm^3 soluţie de hidrochinonă — sulfit de sodiu, se agită şi se neutralizează (*p*H-ul=7) adăugînd soluţie de carbonat de sodiu.

Se trece cantitativ conţinutul într-un balon cotat de 100 cm^3, se aduce volumul balonului la semn şi se lasă să stea 20 min.

Se pregăteşte o probă de referinţă dintr-o topitură de 1 g amestec de carbonat de sodiu şi potasiu şi 10 cm^3 acid clorhidric. Se aduce volumul la semn într-un balon cotat de 200 cm^3. Pentru determinare se ia acelaşi volum ca şi pentru proba de analizat şi se procedează în mod identic. Se măsoară extincţia soluţiei faţă de soluţia probei de referinţă, într-o cuvă de 1 cm sau 0,5 cm, la lungimea de undă de 620 nm la spectrofotometru sau într-o cuvă de 1 cm sau 5 cm la fotocolorimetru. Măsurarea extincţiei probei se face în cuve identice cu acelea cu care s-a lucrat pentru curba de etalonare.

Trasarea curbei de etalonare. Într-un creuzet de platină se cîntăresc cu precizia de $\pm 0{,}0001$ g cca 200 mg bioxid de siliciu chimic pur şi se calcinează la temperatura de 1 050°C pînă la masă constantă. Se adaugă 10 g amestec de carbonaţi, se topeşte în cuptor la cca 800°C timp de 30 minute, se răceşte şi se dizolvă în apă distilată caldă. Conţinutul se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 000 cm^3 şi se aduce volumul la semn cu apă distilată.

Această soluţie se păstrează în sticlă de polietilenă. În acelaşi mod se prepară o probă de referinţă dintr-o topitură de 10 g amestec de carbonaţi. Se pipetează succesiv 1, 2, 3, 4 şi 5 cm^3 soluţie de bioxid de siliciu în cîte o capsulă de sticlă, se diluează la aproximativ 20 cm^3 cu apă distilată şi se procedează în modul descris la determinarea bioxidului de siliciu. Se măsoară extincţia soluţiei de SiO_2 astfel obţinută faţă de soluţia probei de referinţă corespunzătoare (respectiv 1, 2, 3, 4 şi 5 cm^3 din soluţia de referinţă), la spectrofoto-

Scanned with OKEN Scanner

metru sau fotocolorimetru. Se trasează curba de etalonare $E=f(c)$ avînd pe abscisă cantitatea de bioxid de siliciu cunoscută, în mg, iar pe ordonată extincţia respectivă citită la spectrofotometru sau fotocolorimetru.

Conţinutul de bioxid de siliciu raportat la materialul absolut uscat, se calculează cu formula:

$$\%SiO_2 = \frac{c \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1\,000},$$

în care:

c este cantitatea de bioxid de siliciu citită pe curba de etalonare, în mg;
m — masa materialului absolut uscat, în g;
V — volumul soluţiei luate din balonul cotat de 200 cm³, în ml.

Aparatură: spectrofotometru sau fotocolorimetru, *p*H-metru, cu electrod de sticlă şi de calomel cu precizia de ±0,05 unităţi *p*H; creuzet de platină cu capac.

Reactivi: bioxid de siliciu (SiO_2), chimic pur; molibdat de amoniu soluţie 10%; carbonat de sodiu, soluţie 10%; hidrochinonă — sulfit de sodiu, soluţie care se prepară prin dizolvarea de 5 g hidrochinonă şi 300 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ în apă distilată şi se aduce la semn într-un balon cotat de 1 000 cm³; acid clorhidric (d=1,19); hidroxid de sodiu soluţie 18%; carbonat de sodiu şi de potasiu anhidru, amestec 1+1; acid sulfuric 0,1 m.

Determinarea conţinutului de fier — metodă spectrofotometrică. Se efectuează prin dizolvarea cenuşei fibrelor de mătase în acid clorhidric şi determinarea spectrofotometrică cu ortofenantrolină, măsurînd extincţia la 510 nm.

Tehnica de lucru. Cenuşa obţinută prin calcinarea fibrelor de mătase la temperatura de 750°C se tratează în creuzet cu 5 cm³ acid clorhidric şi se evaporă la sec pe baia de apă. Se repetă această operaţie, apoi se tratează reziduul cu 2,5 cm³ acid clorhidric şi se încălzeşte timp de 5 minute pe baia de apă.

Într-un creuzet identic se fac evaporările în modul descris mai sus pentru obţinerea probei de referinţă. Se trece conţinutul creuzetelor în baloane cotate de 50 cm³, utilizînd apă distilată. Se mai adaugă 2,5 cm³ acid clorhidric în creuzete şi se încălzeşte pe baia de apă. Se trece şi această ultimă porţiune în baloanele cotate de 50 cm³, cu ajutorul apei distilate. Se adaugă apoi în ordine:

Scanned with OKEN Scanner

1 cm^3 soluție de clorhidrat de hidroxilamină

1 cm^3 soluție de clorhidrat de *o*-fenantrolină și

15 cm^3 soluție de acetat de sodiu pentru a obține un *p*H între 3 și 6. Apoi se aduce la semn cu apă distilată. Dacă soluția este tulbure, se filtrează printr-un creuzet filtrant sau se centrifughează. După 15 minute se măsoară extincția soluției la λ=510 *n*m față de soluția probei de referință.

Trasarea curbei de etalonare. Din soluția etalon diluată se pipetează părți alicote de 0; 5; 10; 15; 20 cm^3 în baloane cotate de 50 cm^3. Se adaugă în fiecare balon 1 cm^3 soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 1 cm^3 soluție de clorhidrat de *o* — fenantrolină și se aduce volumul la semn cu apă distilată. După 15 minute se măsoară extincțiile soluțiilor etalon la λ=510 *n*m față de soluția zero ca soluție de referință. Se trasează curba de etalonare $E=f(c)$ trecînd pe abscisă cantitatea de fier cunoscută, în mg, iar pe ordonată extincția respectivă citită la spectrofotometru sau fotocolorimetru.

Conținutul de fier se calculează după formula:

$$\% \text{ Fe} = \frac{c \cdot 100}{m} \text{ (mg)},$$

în care:

c este cantitatea de fier citită pe curba de etalonare, în mg;

m — masa fibrelor de mătase, în mg.

Aparatură: spectrofotometru sau fotocolorimetru; creuzete de platină.

Reactivi: acid clorhidric 6 m (se diluează 500 cm^3 HCl — d=1,19 — cu 500 cm^3 de apă distilată); clorhidrat de hidroxilamină soluție (se dizolvă 2 g de $NH_2OH \cdot HCl$ în 100 cm^3 apă distilată); clorhidrat de *o*-fenantrolină soluție (se cîntărește într-o capsulă 1 g de *o*-fenantrolină, se adaugă 1 cm^3 acid clorhidric — (d=1,19) — și 4 cm^3 de apă distilată, se lasă pe baia de apă timp de 3 ore evaporînd la sec; se aduce apoi volumul la semn cu apă distilată într-un balon cotat de 100 cm^3; soluția se păstrează la loc întunecos; se utilizează numai o soluție incoloră); acetat de sodiu soluție 4 *n* (se dizolvă 500 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ în apă distilată și se diluează la 1 000 cm^3); soluție etalon de fier (se dizolvă 0,1 g sîrmă de fier pur, în cea mai mică cantitate posibilă de acid clorhidric — d=1,19 — într-un balon cotat de 1 000 cm^3 și se aduce la semn cu apă distilată; 1 cm^3 soluție etalon conține 0,1 mg fier; din soluția etalon de fier se iau 10 cm^3

Scanned with OKEN Scanner

și se introduc într-un balon cotat de 100 cm^3; se aduce cu apă la semn; 1 cm^3 soluție etalon diluată conține 0,01 mg fier).

Determinarea conținutului de calciu — metoda flamfotometrică. Cenușa obținută prin calcinarea fibrelor de mătase se dizolvă în acid clorhidric, se îndepărtează ionii interferenți de fier și aluminiu și se determină flamfotometric concentrația în ioni de calciu.

Tehnica de lucru. Cenușa obținută prin calcinarea fibrelor de mătase la temperatura de 750°C se tratează în creuzetul de platină cu 5 cm^3 acid clorhidric, se evaporă la sec pe baia de apă. Se repetă această operație, apoi se adaugă 5 cm^3 acid clorhidric și 50 cm^3 apă distilată și dacă este cazul se filtrează printr-o hîrtie de filtru umedă. Se încălzește filtratul la fierbere și se precipită hidroxizii de fier și aluminiu cu hidroxid de amoniu. Se filtrează precipitatul; filtratul se evaporă pentru îndepărtarea amoniului, se răcește și se transferă într-un balon cotat de 500 cm^3 adăugîndu-se volumul la semn cu apă distilată. Soluția astfel pregătită se utilizează pentru determinarea flamfotometrică. Se pulverizează soluția în anumite condiții de presiune a aerului și a acetilenei utilizînd filtrul cu lungimea de undă de 623—625 nm. Condițiile de presiune a aerului și a acetilenei se fixează la trasarea curbei de etalonare.

Se citește indicația galvanometrului după 30 secunde de la deschiderea diafragmei. După terminare, trebuie pulverizată apa distilată pînă ce galvanometrul indică valoarea apei și această valoare se scade din valoarea citită pentru probă. La schimbarea buteliei cu gaz comprimat sau a apei distilate valoarea de apă trebuie determinată din nou. Este recomandabil ca atît soluțiile etalon cît și soluțiile de analizat să se prepare cu aceeași apă distilată.

Trasarea curbei de etalonare. Din soluția de calciu se iau în baloane cotate de 100 cm^3 1, 2, 4, 6, 8, 10 cm^3. Soluțiile din baloanele cotate conțin 1, 2, 4, 6, 8, 10 mg Ca în 100 cm^3.

Se pulverizează succesiv soluțiile etalon în anumite condiții de presiune a aerului și a acetilenei (raportul presiunii aerului față de presiunea acetilenei, la care radiația de emisie a etalonului este cea mai mare, constituie raportul optim de lucru și trebuie respectat la toate determinările), utilizînd filtrul cu lungimea de undă 623 ... 625 nm. Se citește indicația galvanometrului după 30 s de la deschiderea diafragmei și din fiecare citire se scade valoarea de apă. Se trasează curba de etalonare: diviziunile galvanometrului $=f(c)$, trecînd pe abscisă concentrațiile soluțiilor etalon în mg/100 cm^3, iar pe ordonată indicațiile corespunzătoare ale galvanometrului.

Scanned with OKEN Scanner

Conţinutul de calciu se calculează cu formula:

$$\text{Ca } \% = \frac{c \cdot 500}{m \cdot 100} \cdot 100,$$

în care:

c este concentraţia de calciu citită pe curba de etalonare, în mg Calciu/100 cm³;

500 — volumul soluţiei din balonul cotat;

m — masa materialului, în g.

Aparatură: fotometru cu flacără, prevăzut cu un filtru cu lungimea de undă de 623 . . . 625 nm; creuzet de platină.

Reactivi: acid clorhidric (d=1,19); hidroxid de amoniu soluţie 10%; carbonat de calciu; acetilenă comprimată; aer comprimat; soluţie etalon de calciu (2,4972 g $CaCO_3$ se dizolvă în 20 cm³ acid clorhidric — d=1,19 — se introduc în balon cotat de 1 000 cm³ şi se aduce volumul la 1 000 cm³ cu apă distilată; 1 cm³ soluţie etalon conţine 1 mg Ca).

Determinarea conţinutului de sodiu şi potasiu — metoda flamfotometrică. Determinarea conţinutului de sodiu şi potasiu se efectuează prin dizolvarea cenuşii fibrelor de mătase în acid clorhidric şi determinarea flamfotometrică a concentraţiei în ioni de sodiu şi potasiu.

Tehnica de lucru. Cenuşa obţinută prin calcinarea fibrelor de mătase la temperatura de 750°C se tratează într-un creuzet de platină cu 5 cm³ acid clorhidric şi se evaporă la sec pe baie de apă. Se repetă această operaţie, apoi se adaugă 5 cm³ acid clorhidric şi 50 cm³ apă distilată şi dacă este cazul se filtrează printr-o hîrtie de filtru umedă. Filtratul se trece într-un balon cotat de 500 cm³ şi se aduce volumul la semn cu apă distilată. Se pulverizează soluţia în anumite condiţii de presiune a aerului şi a acetilenei, utilizînd filtrul cu lungime de undă de 589 nm. Condiţiile de presiune a aerului şi a acetilenei se fixează la trasarea curbei de etalonare. Se citeşte indicaţia galvanometrului după 30 secunde de la deschiderea diafragmei.

După determinare trebuie pulverizată apă distilată pînă ce galvanometrul indică valoarea apei şi această valoare se scade din valoarea citită pentru probă.

La schimbarea buteliei de gaz sau a apei distilate, valoarea de apă trebuie determinată din nou. Este recomandabil ca atît soluţiile

Scanned with OKEN Scanner

etalon cît și soluțiile de analizat să se prepare cu aceeași apă distilată.

Trasarea curbei de etalonare. Din soluția etalon *A*, se pipetează cîte 10; 20; 50 cm^3 în baloane cotate de 100 cm^3. Se aduce cu apă distilată la semn. Soluțiile conțin: 1; 2; 5 g Na. Din soluția etalon *B* se pipetează tot în baloane cotate de 100 cm^3: 10; 20; 50 cm^3 soluție etalon *B*. Soluțiile conțin: 0,1; 0,2; 0,5 g Na. Se pulverizează succesiv soluțiile etalon în anumite condiții de presiune a aerului și a acetilenei (raportul presiunii aerului față de presiunea acetilenei, la care radiația de emisie a etalonului este cea mare, constituie raportul optim de lucru și trebuie respectat la toate determinările), utilizînd filtrul cu lungime de undă de 589 nm.

Se citește indicația galvanometrului la 30 secunde după deschiderea diafragmei și din fiecare citire se scade valoarea de apă. Se trasează curba de etalonare; diviziunile galvanometrului$=f(c)$, trecînd pe abscisă concentrațiile soluțiilor etalon în mg/100 cm^3, iar pe ordonată indicațiile galvanometrului.

Conținutul de sodiu se calculează cu formula:

$$\text{Sodiu } \% = \frac{c \cdot 500}{m \cdot 100} \cdot 100 \qquad [\text{mg}],$$

în care:

c — este concentrația de sodiu citită pe curba de etalonare, mg de sodiu/100 cm^3;
500 — volumul soluției din balonul cotat, în cm^3;
m — masa fibrelor de mătase, în g.

Determinarea conținutului de potasiu — metodă flamfotometrică. Determinarea conținutului de potasiu se face după tehnica de lucru descrisă la determinarea conținutului de sodiu cu următoarele precizări:

— Soluția etalon de potasiu se prepară astfel: 0,19066 g clorură de potasiu se dizolvă în apă distilată într-un balon cotat de 1 000 cm^3 și se aduce volumul la semn cu apă distilată. Soluția astfel preparată conține 0,1 mg potasiu/cm^3. Din această soluție se pipetează în baloane cotate de 100 cm^3 respectiv: 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 cm^3 și se aduce volumul la semn cu apă distilată. Soluțiile obținute conțin respectiv: 0,5 mg; 1,0 mg; 2,0 mg; 3,0 mg; 4,0 mg; 5,0 mg; 6,0 mg; 7,0 mg și 8,0 mg potasiu la 100 cm^3. Se folosește un filtru cu lungimea de undă de 766 nm.

Aparatură: fotometru cu flacără cu filtre cu lungimea de undă de 589 nm și 766 nm; creuzet de platină.

Reactivi: acid clorhidric (d=1,19); hidroxid de amoniu soluție 10%; acetilenă comprimată.

Determinarea conținutului de cupru — metodă spectrofotometrică. Fibrele de mătase se calcinează la temperatura de 750°C, se dizolvă în acid clorhidric, iar cuprul extras cu dietilditiocarbamat de sodiu în tetraclorură de carbon se determină fotometric măsurînd extincția la 435 nm. Ionii care interferează sînt mascați prin complexare cu sarea disodică a acidului etilendiamintetracetic (*EDTA*).

Tehnica de lucru. Cenușa obținută prin calcinarea fibrelor la temperatura de 750°C se tratează într-un creuzet de platină cu 5 cm³ acid clorhidric și se evaporă la sec pe baia de apă. Se repetă operația și se tratează reziduul din nou cu 5 cm³ acid clorhidric apoi se încălzește timp de 5 minute pe o baie de apă. Conținutul creuzetului se transferă cu apă într-o pîlnie de separare. La reziduul insolubil rămas în creuzet se adaugă încă 5 cm³ acid clorhidric și se încălzește pe baia de apă. Această ultimă porțiune se trece cu apă tot în pîlnia de separare. În mod asemănător se pregătește o probă de referință. Se adaugă 10 cm³ soluție *EDTA* și 5 picături soluție de fenolftaleină în fiecare pîlnie de separare. Se neutralizează cu soluție de amoniac pînă la obținerea unei colorații roz-pal și se răcește la temperatura ambiantă. Se adaugă 5 cm³ soluție de dietilditiocarbamat de sodiu și 20 cm³ tetraclorură de carbon cu o pipetă. Se agită energic pîlniile timp de mai puțin de 3 minute și se lasă apoi să se separe straturile. Se filtrează stratul de tetraclorură de carbon (stratul inferior) printr-un tampon de vată introdus la ieșirea din pîlnie, într-o cuvă, aruncînd primii 5 cm³ filtrat. Se acoperă cuva și se măsoară imediat extincția la 435 nm față de proba de referință. (Se va evita expunerea soluției la lumina soarelui).

Trasarea curbei etalon. Din soluția etalon diluată de cupru se pipetează respectiv 2; 5; 7; 10 cm³ în pîlnii de separare de 250 cm³. Se folosește o a cincea pîlnie de separare pentru prepararea probei de referință. În fiecare pîlnie se adaugă 20 cm³ acid clorhidric, 10 cm³ soluție *EDTA* și 5 picături soluție de fenolftaleină. Se neutralizează cu soluție de amoniac pînă la obținerea unei colorații roz-pal și se lasă să se răcească la temperatura ambiantă. Se adaugă 5 cm³ soluție de dietilditiocarbamat de sodiu și 20 cm³ tetraclorură de carbon cu o pipetă. Se agită puternic timp de mai puțin de 3 minute și se lasă apoi să se separe. Se filtrează stratul inferior de tetraclorură de carbon printr-un tampon de vată introdus la ieșirea din pîlnie, într-o cuvă, aruncînd primii 5 cm³ filtrat. Se aco-

Scanned with OKEN Scanner

peră cuva și se măsoară imediat extincția la 435 nm față de proba de referință (care nu conține cupru). Concentrațiile în cupru ale soluțiilor colorate de tetraclorură de carbon sînt respectiv: 0,1; 0,25; 0,35; 0,50 mg cupru la 100 cm^3. Se trasează curba de etalonare $E=f(c)$, punînd pe ordonată valorile extincției și pe abscisă concentrațiile de cupru în mg/100 cm^3. Se efectuează în paralel două determinări.

Conținutul de cupru se calculează cu formula:

$$\text{Cupru } \% = \frac{c \cdot V}{m \cdot 100} \cdot 100,$$

în care:

c este cantitatea de cupru citită pe curba de etalonare, în mg/100 cm^3;
V — volumul soluției colorate, în cm^3;
m — masa materialului fibros, în g, luat în lucru.

Aparatură: spectrofotometru sau fotocolorimetru; creuzet de platină; cuptor de calcinare.

Reactivi: acid clorhidric 6 m (se diluează 500 cm^3 acid clorhidric — $d=1,19$ — cu 500 cm^3 apă); sarea disodică a acidului etilendiaminotetracetic (*EDTA*), soluție 5% (se dizolvă 50 g *EDTA* în apă și se diluează la 1 000 cm^3. Soluția se păstrează în sticlă de polietilenă); dietilditiocarbamat de sodiu, soluție (0,1 g reactiv se dizolvă în 100 cm^3 apă și dacă soluția este tulbure se filtrează; soluția se păstrează în sticlă de culoare brună cca o săptămînă); soluție etalon de cupru (0,1 g cupru de puritate 99,95% se dizolvă într-o cantitate minimă de acid azotic — $d=1,14$ — și se aduce la fierbere pentru îndepărtarea vaporilor nitroși. După răcire conținutul se transvazează într-un balon cotat de 1 000 cm^3 și se aduce la semn cu apă; 1 cm^3 soluție etalon conține 0,1 mg cupru; din soluția etalon de cupru se iau 10 cm^3 și se diluează la 100 cm^3 în balon cotat; 1 cm^3 soluție etalon diluată conține 0,01 mg cupru); fenolftaleină soluție (se dizolvă 50 mg fenolftaleină în 50 cm^3 alcool etilic și se diluează cu 50 cm^3 apă); amoniac, soluție ($d=0,91$); tetraclorură de carbon.

Determinarea conținutului de mangan — metodă spectrofotometrică. Cenușa obținută prin calcinarea fibrelor de mătase la temperatura de 750°C se dezagregă umed cu acid azotic. Manganul se oxidează cu periodat de potasiu la permanganat și se determină fotometric măsurînd extincția la 525 nm.

Tehnica de lucru. 5—10 g fibre de mătase se calcinează la temperatura de 750°C. Cenușa astfel obținută se tratează în creuzetul de

Scanned with OKEN Scanner

platină cu trei picături de soluție de sulfit de sodiu și se dizolvă în maximum 5 cm^3 acid azotic. Se așază creuzetul pe baia de apă și se evaporă la sec. Se adaugă apoi cîteva picături de acid azotic. Se încălzește din nou creuzetul pe baia de apă, se adaugă 1 cm^3 soluție de periodat — acid fosforic și se lasă creuzetul să stea încă 5 minute pe baie. Se trece apoi cantitativ conținutul creuzetului, cu apă disdilată, într-un balon cotat de 25 cm^3 și se aduce volumul la semn cu apă distilată. Dacă soluția este tulbure se centrifughează. Se măsoară extincția la 525 nm față de o probă de referință, care conține 1 cm^3 soluție de periodat — acid fosforic și 24 cm^3 apă distilată.

Trasarea curbei de etalonare. Se pipetează respectiv: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 cm^3 din soluția etalon diluată de mangan în pahare Berzelius de 50 cm^3. Se așază paharele pe o baie de apă și se încălzesc. Se adaugă apoi 1 cm^3 soluție de periodat — acid fosforic în fiecare pahar. Se mențin paharele pe baie timp de 5 minute. Se trece apoi conținutul răcit al paharelor în baloane cotate de 25 cm^3 și se aduce volumul la semn cu apă distilată. Se măsoară extincțiile la 525 nm față de o probă martor conținînd 1 cm^3 soluție de periodat — acid fosforic și 24 cm^3 apă distilată. Concentrațiile în mangan ale soluțiilor etalon sînt respectiv: 0,04; 0,08; 0,2; 0,4 mg/100 cm^3. Se trasează curba de etalonare $E=f(c)$ trecînd pe ordonată valorile extincției și pe abscisă concentrațiile în mangan în mg/cm^3.

Conținutul de mangan se calculează cu formula:

$$\text{mangan } \% = \frac{c \cdot V}{m \cdot 100} \cdot 100, \qquad \text{(mg)}$$

în care:

c este cantitatea de mangan citită pe curba de etalonare, în mg/100 cm^3;
V — volumul soluției colorate, în cm^3;
m — masa fibrelor de mătase, în g, luate în analiză.

Aparatură: creuzete de platină; spectrofotometru sau fotocolorimetru; cuptor de calcinare.

Reactivi: sulfit de sodiu, soluție (50 g Na_2SO_3/1 000 cm^3); acid azotic 1,5 m (100 cm^3 HNO_3 — $d=1,4$ — se diluează cu apă la 100 cm^3); periodat de sodiu — acid fosforic, soluție (5 g $NaIO_4$ și 200 cm^3 H_3PO_4 soluție 85% — $d=1,7$ — se aduc cu apă la 1 000 cm^3); soluție etalon de mangan (0,2749 g $MnSO_4$ uscat în etuvă la temperatura de 105°C timp de 2 ... 3 ore și se dizolvă în apă distilată, aducîndu-se volumul la semn în balon cotat de 1 000 cm^3; 1 cm^3 soluție etalon conține 0,1 mg Mn; din soluția etalon se iau 10 cm^3

Scanned with OKEN Scanner

și se introduc într-un balon cotat de 100 cm^3; se aduce cu apă distilată la semn; 1 cm^3 soluție etalon diluată conține 0,01 mg mangan).

Determinarea conținutului de plumb — metodă polarografică, Fibrele de mătase se calcinează la temperatura de 525°C, cenușa obținută se dezagregă cu acid clorhidric, iar plumbul se determină polarografic din soluție.

Tehnica de lucru. În funcție de cantitatea de plumb presupusă, se cîntăresc 10—20 g fibre de mătase într-un creuzet adus la masă constantă la temperatura de 525°C. Se calcinează materialul cu atenție, pentru a evita pierderi pe o flacără mică de gaz, apoi se introduce în cuptorul de calcinare la temperatura de 525°C. Se calcinează, se răcește în exicator și se cîntărește pînă la masă constantă. Creuzetul cu cenusă se tratează de două ori cu 2 . . . 3 cm^3 acid clorhidric (d=1,19) de fiecare dată evaporîndu-se la sec pe baia de apă. Se tratează apoi reziduul din creuzet cu 5 . . . 10 cm^3 acid clorhidric (1+1) și se încălzește pe baia de apă. Se trece cantitativ soluția din creuzet într-un balon cotat de 50 cm^3, spălînd creuzetul cu 5 . . . 10 cm^3 apă distilată, care se toarnă de asemenea în balon. Soluția din balon se neutralizează cu soluție de amoniac pînă la apariția mirosului de amoniac. Se aduce volumul soluției la semn cu apă distilată, se agită energic și se filtrează cantitativ. Filtratul se aruncă; reziduul de pe filtru, care conține hidrații de plumb și eventual hidrați de zinc și staniu se dizolvă în acid clorhidric (1+1) într-o pîlnie introdusă într-un balon cotat de 50 cm^3. Se adaugă, în soluția din balon, acid tartric (2 . . . 4 g), cca 1 g sulfit de sodiu și se încălzește pe baia de apă pînă la eliminarea bioxidului de sulf. După răcire, se neutralizează cu soluție de amoniac, se aduce volumul la semn cu apă distilată și se filtrează. Filtratul care conține plumbul se polarografiază, iar reziduul de pe filtru se aruncă. Se pipetează 20 cm^3 soluție din balonul cotat de 50 cm^3 într-un balon cotat de 25 cm^3 și se aduce volumul soluției la semn cu soluție de amoniac. Soluția se omogenizează și se toarnă în celula de electroliză pentru polarografiere. Polarografierea se începe la tensiunea de —2 V, reducînd-o treptat la zero. Tensiunea de reducere a plumbului este în limitele —0,2 pînă la —0,6 V. După înregistrarea primei polarograme se varsă soluția din celula de electroliză, iar aceasta se spală de cîteva ori cu apă distilată. Pentru înregistrarea celei de a doua polarograme, soluția se pregătește după cum urmează:

Din balonul cotat de 50 cm^3 se pipetează 20 cm^3 soluție în balonul cotat de 25 cm^3, se adaugă 1 cm^3 soluție etalon de plumb, se aduce volumul soluției la semn cu soluție de amoniac și se toarnă

Scanned with OKEN Scanner

în celula de electroliză. Se polarografiază în aceleași condiții ca și prima soluție.

Din înălțimea treptelor măsurată în polarogramele obținute se calculează conținutul de plumb cu relația:

$$\text{plumb} = \frac{C_e \cdot V_e \cdot H_1 \cdot V_1 \cdot V_0}{(H_2V_2 - H_1V_1)\ m \cdot V} \cdot 100 \qquad [\text{mg}],$$

în care:

C_e este concentrația soluției etalon de plumb, în mg/cm³;

V_e — volumul soluției etalon adăugate la cea de a doua polarografiere (soluția de analizat+soluția de amoniac), în cm³ (25 cm³);

V_1 — volumul soluției pregătite pentru prima polarografiere (soluția de analizat+soluția de amoniac) în cm³, (25 cm³);

H_1 — înălțimea treptei obținute la soluția de analizat, în mm;

V_0 — volumul soluției pregătite din materialul calcinat cîntărit, în cm³ (50 cm³);

H_2 — înălțimea treptei obținute la polarografierea soluției conținînd soluția etalon, în mm;

V_2 — volumul soluției pregătit pentru a doua polarografiere (soluția de încercare+soluția de amoniac+soluția etalon) în cm³ (25 cm³);

V — volumul soluției luate din balonul cotat de 50 cm³, în cm³ (20 cm³);

m — masa fibrelor de mătase, luate pentru analiză, în g.

Aparatură: polarograf; cuptor calcinare cu temperatură termoreglabilă.

Reactivi: acid azotic (d=1,41); acid clorhidric (d=1,19) și 1+1; amoniac, soluție 25%; sulfit de sodiu, cristalizat; mercur purificat; soluție etalon de plumb (0,3996 g $Pb(NO_3)_2$ recristalizat și uscat la temperatura de 110°C, pînă la masă constantă, se dizolvă în apă, se adaugă 1 cm³ acid azotic — d=1,41 — și se aduce volumul soluției la 250 cm³ în balon cotat; 1 cm³ soluție etalon conține 1 mg plumb); acid tartric.

Determinarea aminoacizilor din fibroină — metoda cu trasori radioactivi. Mătasea face parte din seria proteinelor fibroase a căror structură este mai puțin cunoscută decît proteinele globulare. Din măsurătorile de dispersie a razelor Röentgen s-a remarcat că fibroina se compune din zone cristaline și amorfe. În sferele amorfe sînt dați cei 18 aminoacizi conținuți în fibroină în timp ce în sfe-

Scanned with OKEN Scanner

rele cristaline se află doar în ordinea alternativă amino-acizi cu lanțuri marginale mici de tipul —Y—X—Y—X—Y—X în care Y= glicină, X=alanină, serină, acid glutamic, sau tirosină. Din cauza cantităților mici ale acestor acizi sfera cristalină nu reprezintă o peptidă unitară ci un amestec de peptide. Determinarea unor amino-acizi rezultați în procesul de hidroliză al fibroinei prin metoda cu enzime sau reactivi chimici este dificilă și uneori prezintă complicații greu de învins. Rezultate bune s-au obținut folosind metoda diluției izotopice cu reactivi marcați cu radioizotopi. Analiza prin metoda diluției izotopice constă în următoarele operații principale. Fibroina este hidrolizată după care în aceeași soluție se introduc cantități cunoscute de acei aminoacizi care trebuie să se determine și care sînt marcați cu radioizotopi, de activitate specifică cunoscută. Are loc o omogenizare a soluției inițiale de proteine hidrolizate cu cea a trasorilor radioactivi după care se separă părți alicote de aminoacizi din soluția mixtă prin intermediul unor metode adecvate (precipitare, extracție, cromatografie, schimb ionic, electroforeză). După separare se măsoară activitatea specifică al fiecărui aminoacid și se calculează prin relațiile menționate mai jos. Acestea sînt principiile de determinare a aminoacizilor din fibroină. Spre exemplificare dăm tehnicile de lucru utilizate și anume metoda diluției izotopice directe și metoda diluției izotopice inverse ce poate fi aplicată la toți aminoacizii din fibroină.

Determinarea glicinei — metoda diluției izotopice directe.

Tehnica de lucru. O probă de hidrolizat de fibroină se omogenizează cu 5,07 mg glicină care are o activitate specifică de 96,2 imp/min mg. Se omogenizează soluția de fibroină hidrolizată cu cea a trasorilor radioactivi, după care se ia o porțiune alicotă din soluția mixtă, se separă prin metodă cromatografică sau electroforeză și apoi la fracția de glicină separată se determină activitatea specifică.

Cantitatea de glicină din probă se calculează cu relația:

$$G_x = G_0 \left(\frac{A_0}{A_2} = 1 \right) \text{ [mg]},$$

în care:

G_x este cantitatea de glicină din probă, în mg;
A_0 — activitatea specifică a glicinei adăugate, în imp/min mg;
A_2 — activitatea specifică după separarea glicinei din hidrolizat, în imp/min ml;
G_0 — cantitatea de glicină adăugată, în mg.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea acidului glutamic — metoda diluției izotopice inverse. Pentru determinarea acidului glutamic din proba de fibroină hidrolizată prin metoda diluției izotopice inverse este necesar ca acidul glutamic să fie izolat din proba respectivă în care acesta a fost obținut prin biosinteză în prezență de CO_2, devenind astfel radioactiv.

Tehnica de lucru. La o probă de hidrolizat cu conținut de acid glutamic radioactiv ce prezintă o activitate specifică de 254 imp/min mg se adaugă 10,7 mg acid glutamic inactiv, fapt ce modifică activitatea specifică aceasta devenind 191 imp/min mg.

Cantitatea de acid glutamic din proba de proteine se calculează cu relația:

$$G_0 = \frac{G_x}{\frac{A_0}{A_2} - 1} \text{ [mg]},$$

în care:

G_0 este cantitatea de acid glutamic din fibroină, în mg;
G_x — cantitatea de acid glutamic inactiv adăugat, în mg;
A_0 — activitatea specifică a acidului glutamic radioactiv, imp/min mg;
A_2 — activitatea specifică a amestecului de acid glutamic radioactiv și acid glutamic inactiv, imp/min mg.

4. Determinarea compoziției fibrelor minerale naturale

Fibrele de azbest se obțin cca 95% din totalul producției, din crisotil, care este un silicat de calciu și magneziu, cu impurități de fier în cantități variabile, cu apă de constituție și de hidratare.

Determinarea pierderilor la calcinare. Determinarea pierderilor la calcinare constă în calcinarea uscată a materialului fibros absolut uscat la temperatura de 750°C, cînd își pierde și apa de constituție.

Tehnica de lucru. O cantitate de 2—5 g material fibros, uscat la temperatura de (100±5)°C, se introduce într-un creuzet de platină și se calcinează la temperatura de 700—750°C, pînă la masă constantă.

$$\% \text{ pierderi la calcinare} = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100,$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

G_1 este masa reziduului obținut prin calcinare, în g;

G_2 — masa materialului fibros luat pentru analiză în g.

Determinarea bioxidului de siliciu prin metoda gravimetrică. Bioxidul de siliciu se separă prin descompunerea cenușii obținute prin calcinarea fibrelor minerale cu amestec de carbonat de sodiu și carbonat de potasiu în proporție moleculară și descompunerea topiturii obținute cu acid clorhidric. Pentru separarea bioxidului de siliciu puțin solubil, soluția obținută se evaporă cînd trec din hidrosol lui. Pentru determinarea lor, precipitatul de acid silicic se calcinea-pentru a trece în bioxid de siliciu. Cu toate măsurile luate, acest precipitat nu se obține pur, iar pentru corectarea rezultatului trebuie să se scadă masa impurităților antrenate din masa precipitatului. Pentru determinarea lor, precipitatul de acid silicic se calcinează într-un creuzet de platină, apoi se îndepărtează bioxidul de siliciu sub formă de tetraflorură de siliciu, prin tratare cu acid fluorhidric în prezența unei cantități mici de acid sulfuric (pentru reținerea impurităților de trioxid feric conținut în acidul silicic). După a doua calcinare, se determină cantitatea acestor impurități.

Tehnica de lucru. Se cîntărește într-un creuzet de platină 0,1—0,5 g cenușă obținută prin determinarea pierderilor la calcinare a fibrelor minerale. Se amestecă intim cu un fir de platină cu 7—8 g amestec de carbonați alcalini sau carbonat de sodiu anhidru, din care se păstrează o cantitate mică pentru a acoperi amestecul. Creuzetul cu amestec se acoperă cu capacul de platină. Se încălzește la flacăra unui bec de gaz pînă cînd se topește întreaga masă și cînd încetează degajarea bioxidului de carbon. Creuzetul cu topitură se calcinează în cuptor timp de 15 minute. Pentru ca topitura să fie scoasă ușor din creuzet, acesta este răcit brusc într-o capsulă cu apă distilată rece, avînd grijă să nu pătrundă stropi de apă în creuzet. Creuzetul cu topitura se introduce într-o capsulă mai adîncă, se acoperă cu o sticlă de ceas și se lasă să se macereze cu apa. Se scoate apoi creuzetul, se spală bine cu acid clorhidric diluat și apoi cu apă fierbinte, se așează pe o sticlă de ceas se lasă să se usuce pentru a se putea observa urmele de bioxid de siliciu. Eventualele urme se îndepărtează prin spălare cu acid clorhidric diluat. Pentru a precipita acidul silicic și în același timp pentru a trece cationii sub formă de cloruri, topitura macerată din capsulă se acidulează treptat cu acid clorhidric 37%, care se introduce pînă la nivelul capsulei care este acoperită cu o sticlă de ceas. În timpul acidulării, capsula de porțelan se ține acoperită cu sticlă de ceas pentru a se evita stropii rezultați în

Scanned with OKEN Scanner

urma degajării bioxidului de carbon. Se continuă adăugarea acidului clorhidric pînă cînd încetează degajarea bioxidului de carbon. Pentru această operaţie sînt necesari cca 20 ml acid clorhidric 37%. Sticla de ceas se spală cu apă distilată şi se îndepărtează. Atît creuzetul de platină în care s-a făcut topitura cît şi capacul se spală cu acid clorhidric 37%. Soluţiile de spălare se adaugă lichidului din capsulă.

Pentru insolubilizarea acidului silicilic se evaporă din capsulă pe baia de apă (care este tot timpul plină pentru a nu depăşi temperatura de 100°C) pînă la sec.

Se umezeşte cu acid clorhidric 37% şi se evaporă din nou la sec. Această operaţie se repetă din nou (reziduul care era portocaliu trece în galben). La ultima evaporare, cînd soluţia ajunge la consistenţă siropoasă, trebuie amestecată cu bagheta, pentru a se uşura evaporarea şi a se evita aglomerări care să reţină acidul clorhidric. Capsula se ţine pe baia de apă pînă nu mai miroase a acid clorhidric, apoi se acoperă cu sticlă de ceas şi se introduce în etuvă, la temperatura de 120°C, unde se ţine timp de 2 ore. Capsula se lasă să se răcească, se umezeşte conţinutul cu cca 10 ml acid clorhidric 37%, se acoperă cu sticlă de ceas şi se lasă în repaus cca 20 minute la temperatura camerei. Se adaugă 50 ml apă distilată fierbinte, se amestecă cu bagheta, se lasă ca precipitatul de acid silicic să se depună (cca 2 minute) şi se filtrează printr-un filtru cantitativ cu bandă albă. Filtratul se prinde într-un pahar de laborator de 600 ml. Cu ajutorul apei fierbinţi se trece pe filtru acidul silicic din capsulă şi se continuă spălarea cu apă fierbinte, pînă la dispariţia ionului clor. Filtrul cu precipitat de acid silicic (filtru *1*) se acoperă cu sticla de ceas şi se păstrează.

Filtratul din pahar se trece cantitativ în capsulă, se evaporă la sec pe baie de apă, se umezeşte cu acid clorhidric 37% şi se ţine pe baie de apă pînă la dispariţia mirosului de acid clorhidric. Capsula se introduce în etuvă la temperatura de 120°C, unde se ţine timp de o oră. Se scoate capsula din etuvă, se lasă să se răcească, se umezeşte conţinutul cu 10 ml HCl, 37%, şi se lasă în repaus cca 20 minute, se adaugă 50 ml apă distilată fierbinte, se filtrează printr-un filtru cantitativ cu bandă albastră (filtrul *2*) şi se spală pînă la dispariţia ionului clor (proba cu azotat de argint) cît şi a ionului Fe^{+3} (proba cu sulfocianură de amoniu), care dă o coloraţie roz în prezenţa lui.

Filtratul se prinde într-un pahar de laborator de 600 ml şi serveşte la determinarea fierului, calciului, magneziului (filtratul *1*). Cele două filtre (*1* şi *2*) care conţin acid silicic, se introduc într-un creuzet de platină adus în prealabil la masă constantă. Temperatura de calcinare la cuptor, trebuie să fie între 1 000—1 100°C. Pentru o

Scanned with OKEN Scanner

precizie mai mare, după răcire, bioxidul de siliciu se umezește cu 1 ml acid sulfuric 48%, se adaugă apoi treptat cca 15 ml acid fluorhidric 40% și se evaporă cu foarte mare atenție, așezînd creuzetul pe triunghi și acesta pe sită de azbest (se recomandă acest dispozitiv improvizat și nu folosirea unei băi de nisip cu gaz sau încălzită electric, întrucît evaporarea acidului fluorhidric este o operație delicată și periculoasă pentru care trebuie folosit un sistem de încălzire simplu). Băile, din cauza inerției lor termice, sînt mai puțin recomandabile pentru asemenea operație. Se evaporă la sec, continuînd pînă la dispariția vaporilor albi de anhidridă sulfurică; se calcinează creuzetul mai întîi la becul de gaz și apoi în cuptorul electric, pînă la masă constantă.

$$\% \ SiO_2 = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100,$$

în care:

G este masa probei luate pentru analiză, în g;

G_1 — masa bioxidului de siliciu cu impurități, în g;

G_2 — masa impurităților obținute după volatilizarea bioxidului de siliciu, în g.

Îndepărtarea urmelor de platină. Reziduul din creuzetul de platină, rămas după volatilizarea bioxidului de siliciu cu acid fluorhidric, se amestecă cu cca 2 g pirosulfat de potasiu sau sulfat acid de sodiu și se dezagregă. Dezagregarea trebuie condusă cu multă atenție și anume încălzind încet la început (pînă la apariția vaporilor albi de bioxid de sulf), cu flacără mică. Încălzirea se continuă cu flacără din ce în ce mai puternică, pînă cînd tot reziduul este dezagregat, adică pînă cînd topitura din creuzet devine limpede. Se lasă creuzetul să se răcească. Topitura se trece într-un pahar Berzelius de 150 ml, se adaugă 2—3 ml acid clorhidric 37% și se încălzește pînă cînd topitura se dizolvă și soluția devine limpede. Soluția se trece cantitativ în paharul care conține filtratul *1* păstrat de la determinarea bioxidului de siliciu. Soluția se concentrează pînă la 100—150 ml și se adaugă amoniac, picătură cu picătură, agitînd continuu cu o baghetă pînă cînd încep să precipite hidroxizii de fier și de aluminiu. Se adaugă acid clorhidric 37%, cu picătura (2—3 ml), pînă cînd se dizolvă precipitatul format; se încălzește soluția la fierbere și cu ajutorul unui curent de hidrogen sulfurat, introdus timp de 30 minute, se precipită sub formă de sulfură.

Platina provenită prin eventuala atacare a creuzetului se filtrează prin filtru cu bandă albă, se spală de șase ori cu soluție de hidrogen sulfurat, avînd grijă să nu se toarne o nouă cantitate de

Scanned with OKEN Scanner

soluţie de spălare pînă ce filtrul nu este complet gol. Filtratul se concentrează la 200 ml. Se adaugă 2—3 ml perhidrol, se acoperă cu sticlă de ceas şi se fierbe pînă ce dispare tot hidrogenul sulfurat (limpezirea soluţiei şi dispariţia mirosului caracteristic). Lichidul se trece cantitativ într-un balon cotat de 500 ml, se aduce la semn şi se omogenizează.

Reactivi: acid clorhidric 37% p.a., acid sulfuric concentrat p.a. 48%, acid fluorhidric p.a. 40%, carbonat de sodiu, carbonat de potasiu, pirosulfat de potasiu sau sulfat acid de potasiu, amoniac 25%, hidrogen sulfurat şi perhidrol.

Determinarea trioxidului feric (Fe_2O_3). Acidul sulfosalicilic, în reacţie cu sărurile fierului (II), formează o combinaţie complexă. În soluţia acidă, sărurile de fier (III), formează cationul complex, de culoare violetă. La creşterea *pH*-ului se obţine anionul complex de culoare roşie, iar în mediul alcalin (*pH* 8-11,5) anionul de culoare galbenă. În soluţie alcalină fierul (II) este oxidat foarte repede de către oxigenul din aer şi de aceea, în prezenţa acidului sulfosalicilic, se obţine o soluţie colorată a cărei intensitate este proporţională cu conţinutul de fier.

Culoarea galbenă a soluţiei apare imediat după adăugarea reactivilor şi nu se modifică timp îndelungat. Intensitatea culorii se măsoară cu ajutorul fotocolorimetrului sau spectrofotometrului cu filtru de lumină cu λ=450—500 nm, sau se compară la fotoclorimetru cu soluţia standard.

Tehnica de lucru. Se iau din balonul cotat de 500 ml, 10 ml soluţie care conţin cca 10 mg fier şi se introduc într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 10 ml soluţie de acid sulfosalicilic 20% şi apoi, picătură cu picătură, o soluţie de amoniac 10%, pînă ce culoarea nu se mai modifică şi încă 10 ml (dacă soluţia se tulbură datorită formării de hidroxid, atunci se mai adaugă la aceasta puţin acid sulfosalicilic pînă ce soluţia devine transparentă). Apoi, se adaugă din nou amoniac. În prezenţa manganului, înainte de adăugarea amoniacului, se adaugă 0,2 clorhidrat de hidroxilamină. Dacă materialul de analizat conţine peste 20% oxid de aluminiu sau oxid de magneziu, se adaugă acid sulfosalicilic în cantitate de 5 ml pentru fiecare 0,1 mg trioxid feric. Soluţia colorată se diluează cu apă pînă la semn, se amestecă şi după 5 minute se măsoară intensitatea culorii la fotocolorimetru sau la un spectrofotometru obişnuit, comparînd cu soluţia etalon.

Scanned with OKEN Scanner

La folosirea spectrofotometrului se construiesc în prealabil curbe de etalonare. Pentru construirea curbei de etalonare se măsoară diferite cantităţi de soluţie standard de clorură ferică (III) în baloane cotate de 100 ml cu ajutorul microbiuretei şi se adaugă acid sulfosalicilic şi amoniac în aceeaşi proporţie, ca la determinarea fierului în proba de analizat. Soluţiile colorate se trec succesiv în cuva aparatului şi se determină densitatea optică a soluţiei. După rezultatele obţinute, se construieşte curba densităţii optice, în funcţie de conţinutul de fier. Întrucît reactivii pot să conţină impurităţi de fier, este necesar să se execute o probă martor începînd din momentul dezagregării probei cîntărite.

Conţinutul de fier, transformat în oxid, se calculează după formula:

$$\% \ Fe_2O_3 \text{ total} = \frac{G_1 - G_2}{G} 100,$$

în care:

G_1 este cantitatea de oxid de fier aflată din curba de etalonare, în mg;

G_2 — cantitatea de oxid de fier aflată în proba martor, în mg;

G — masa probei, în mg.

Reactivi: acid sulfuric 2 *n*, acid sulfosalicilic soluţie apoasă 20%, clorhidrat de hidroxilamină, clorură ferică, soluţie etalon (se prepară dizolvînd 10 mg oxid feric chimic pur în acid clorhidric şi diluînd cu apă pînă la 1 000 ml); 1 ml soluţie conţine 0,01 mg oxid de fier.

Pentru determinarea sescvioxizilor, se procedează cum s-a arătat mai înainte.

Determinarea compoziţiei cenuşii la fibrele minerale naturale. Determinarea calciului prin metoda gravimetrică. Calciul se precipită din soluţia cu oxalat de amoniu sau acid oxalic, neutralizînd acidul cu amoniac în prezenţa clorurei de amoniu.

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Precipitatul se spală şi se calcinează, iar oxalatul de calciu se descompune prin calcinare:

$$CaC_2O_4 = CaO + CO_2 + CO.$$

Formula gravimetrică, este CaO.

Tehnica de lucru. După separarea sescvioxizilor, se evaporă filtratul la 150—200 ml şi se neutralizează cu acid clorhidric în pre-

zența metiloranjului. Se încălzește la temperatura de 70°C, se adaugă apoi 2 ml acid clorhidric și 1,5 g acid oxalic sau 20 ml soluție de oxalat de amoniu 4%. Se neutralizează încet cu amoniac, pînă cînd culoarea roz a soluției virează în galben. Se lasă 2—3 ore în etuvă sau pe baia de apă la fierbere și se verifică dacă precipitarea este completă. Este bine să se reprecipite calciul, mai ales cînd fibra minerală conține și magneziu. Pentru aceasta, se dizolvă precipitatul în acid clorhidric, se reprecipită calciul cu amoniac și se lasă în repaus 6 ore.

Apoi, precipitatul se filtrează și se spală cu soluție de oxalat de amoniu 1%, pînă la îndepărtarea ionilor de clor. Precipitatul se usucă, se calcinează la 1 000°C și se cîntărește.

Conținutul de calciu exprimat în oxid de calciu, se calculează după formula:

$$\% \ CaO = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100,$$

în care:

G_1 este masa oxidului de calciu, în mg;

G_2 — masa probei luate în lucru, în mg.

Reactivi: acid clorhidric d=1,12, acid oxalic cristalizat sau oxalat de amoniu soluție 4%, amoniac soluție 10%, oxalat de amoniu soluție 1% și metiloranj soluție 0,1%.

Determinarea magneziului prin metoda gravimetrică. Magneziul se precipită din soluție amoniacală cu o soluție alcoolică de o-oxichinolină. Precipitarea se face cantitativ la *p*H de 9,5—12,7. Precipitatul cristalin de culoare galben-verzuie, cu compoziția $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$, se usucă la temperatura de 100—105°C și se cîntărește sub formă de $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$. După uscare la temperatura de 130—140°C își pierde total apa de cristalizare și trece în $Mg(C_9H_6ON)_2$. Determinarea este împiedicată de un număr mare de elemente, care sînt separate în prealabil, prin precipitarea cu o-oxichinolină, folosind ca soluție tampon acetat de sodiu. În cazul unor cantități mari de metale alcaline, se recomandă reprecipitarea oxichinolatului de magneziu. Cantitățile mici de calciu, nu împiedică analiza dacă se folosește un exces de *o*-oxichnolină și dacă precipitatul se reprecipită. Dar este mai bine să se separe calciul sub formă de oxalat. Înainte de precipitarea magneziului, oxalatul trebuie descompus întrucît în prezența lui, precipitarea magneziului poate să nu fie can-

Scanned with OKEN Scanner

titativă. Pentru determinarea magneziului prin această metodă, este nevoie de rutină și de respectarea strictă a condițiilor de precipitare și anume: crearea în soluție a concentrației necesare de ioni de hidrogen și folosirea unei cantități determinate de reactiv. Antrenarea în precipitat a excesului de *o*-oxichinolină se înlătură adăugînd alcool sau acetonă.

Tehnica de lucru. Filtratul obținut după separarea calciului se colectează într-o capsulă sau într-un pahar de 100—150 ml, se evaporă atent pe baie de apă, pe cît posibil la sec, capsula se acoperă cu sticlă de ceas, iar în reziduul din capsulă se adaugă 2 ml apă regală și se evaporă pînă aproape de sec. Tratarea cu apă regală se repetă. În timpul descompunerii oxalatului, capsula se ține acoperită cu o sticlă de ceas pentru a se evita pierderile datorită împroșcării soluției. Cînd descompunerea s-a terminat, sticla se spală, iar soluția se evaporă pînă la sec. Reziduul uscat se încălzește pînă la temperatura de 200°C. După îndepărtarea oxalatului, în capsulă se adaugă 0,2 ml acid clorhidric (d=1,21), se încălzește cîteva minute pe baia de apă și apoi reziduul se dizolvă, încălzindu-l în 3—5 ml apă fierbinte. Soluția obținută se filtrează printr-o pîlnie umplută cu hîrtie macerată. Pîlnia și vasul în care s-a efectuat descompunerea oxalatului se spală de cinci ori cu apă fierbinte, adăugîndu-se de fiecare dată cîte 1 ml apă distilată. Filtratul se adună într-un pahar de 15 ml. Volumul total al lichidului înainte de precipitare trebuie să fie de 5 ml. La soluție se adaugă 0,1 g clorură de amoniu și patru picături de amoniac soluție 25%, se încălzește pe baia de apă pînă la temperatura de 65—70°C și se adaugă din pipetă soluție 3% de *o*-oxichinolină, 0,3—0,1 ml (în funcție de conținutul de Mg), picătură cu picătură, amestecînd energic cu bagheta. Amestecarea este bine să se facă cu agitator mecanic. Excesul de reactiv este stabilit după culoarea galbenă intensă a soluției alcoolice de *o*-oxichinolină 3% de deasupra precipitatului. Nu se recomandă să se adauge un exces de reactiv, deoarece rezultă un precipitat floconos, care adesea plutește pe suprafața soluției. Ulterior, reactivul nu se poate îndepărta din precipitatul de oxichinolat de magneziu și de aceea se vor obține rezultate mărite. Pentru dizolvarea *o*-oxichinolinei separate, se vor adăuga 1—2 ml acetonă. Din cauza tendinței de formare a soluțiilor suprasaturate, oxichinolatul de magneziu nu se precipită dar numai după o agitare energică.

Pentru a grăbi separarea precipitatului, se vor freca ușor pereții paharului cu bagheta. Soluția cu precipitatul de oxichinolat de magneziu se răcește și după 30 minute precipitatul se filtrează printr-un creuzet de sticlă cu fundul poros lG_4. Precipitatul se trece cantita-

Scanned with OKEN Scanner

tiv în creuzet și se spală alternativ cu amoniac fierbinte 2% și alcool (sau acetonă), de 5—6 ori, adăugîndu-se de fiecare dată cîte 0,5—1,0 ml soluție de spălare și încă o dată cu alcool. Se agită timp de 10—15 minute, apoi creuzetul se usucă la temperatura de 100—105°C, pînă la masă constantă.

Conținutul de magneziu transformat în oxid de magneziu se calculează după formula:

$$\% \text{ MgO} = \frac{G_1 \cdot 0{,}1157}{G} \cdot 100,$$

în care:

G_1 este masa precipitatului de oxichinolat de magneziu, în g;

0,1157 — factor de transformare a oxichinolatului de magneziu, în oxid de magneziu;

G — masa probei luată în lucru, în mg.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

IDENTIFICAREA ŞI SEPARAREA CALITATIVĂ A FIBRELOR TEXTILE

Apariţia de noi fibre chimice impune să se dispună de metode simple şi practice pentru identificarea fibrelor textile. Pentru aceasta este necesar să se dispună de procedee speciale cum sînt metodele chimice utilizate pentru determinarea diverselor elemente sau grupări chimice (azot, clor, cian, acetil), determinarea spectrelor în infraroşu, determinarea produselor de hidroliză prin cromatografie şi electroforeză, identificarea fibrelor prin metoda trasorilor radioactivi combinată cu analiza prin activare.

Aceste metode sînt importante şi dau excelente rezultate dar ele impun să se dispună de echipamentul necesar.

Metodele de caracterizare, diferenţiere şi separare calitativă (cele mai simple şi cele mai rapide), care se utilizează în practica curentă de laborator sînt cele care fac apel la reacţii de dizolvare. Schemele de determinare bazate pe caracteristicile de solubilitate ale diferitelor tipuri de fibre permite să se identifice fibrele individuale. Metodele de identificare pot fi: metode generale preliminare, care se pot face simplu şi nu necesită reactivi; reacţii chimice şi tinctoriale, utilizate pentru toate tipurile de fibre, permiţînd o diferenţiere mai accentuată; reacţii specifice de identificare pentru fiecare fibră textilă, reacţii specifice de diferenţiere a diferitelor fibre între ele; metode fizice de identificare prin spectroscopie în infraroşu, cromatografie şi electroforeză, metoda trasorilor radioactivi combinată cu analiza prin activare.

1. Metode generale preliminarii

Ca metode generale, se consideră proba de ardere, analiza greutăţii specifice, analizele optice.

Scanned with OKEN Scanner

1.1. Proba de ardere

Este metoda cea mai simplă și rapidă de analiză, care permite o informare orientativă asupra naturii fibrei. Această probă nu poate fi aplicată în cazul analizei amestecurilor de fibre, de natură diferită.

Tehnica de lucru. Se ia un mănunchi de fibre care se paralelizează în prealabil cît mai bine. În cazul firelor și țesăturilor se scoate o porțiune de fire. Se apropie mănunchiul paralelizat sau firul de flacăra unui chibrit sau a unui bec de gaz și se examinează comportarea fibrei în momentul introducerii ei în flacără, apoi modul cum decurge arderea, mirosul care se degajă și cenușa (tabelul 5).

Se recomandă ca pentru caracterizarea mirosului degajat prin arderea fibrelor sintetice să se facă o probă martor.

1.2. Determinarea greutății specifice

Greutatea specifică fiind o caracteristică a fiecărei fibre, permite prin determinarea ei, să se stabilească grupa din care face parte fibra de cercetat. În tabelul 6 este prezentată greutatea specifică a fibrelor textile.

Tehnica de lucru. Pentru efectuarea determinării rapide se prepară într-un cilindru gradat, un amestec de două lichide, care au proprietatea de a se amesteca selectiv în raport cu densitatea. Pentru aceasta, se utilizează un amestec de orto-xilen și tetraclorură de carbon. În cilindru se formează o coloană de lichid, a cărui densitate descrește de jos în sus.

Cilindrul se gradează pentru densitățile intermediare cuprinse între maximum și minimum (1,594—0,863).

Prin introducerea în cilindru a fibrelor cu o lungime de tăiere de cca 2 mm, ele se vor opri în stratul de lichid care are aceeași densitate. Cu ajutorul gradației se determină greutatea specifică a fibrei.

Metoda este rapidă și destul de exactă; prezintă dezavantajul că pentru a separa fibre cu densități apropiate, este necesar ca cilindrul cu soluția respectivă să fie înalt. În tot timpul determinării, temperatura amestecului trebuie să fie menținută constantă, la $(20 \pm 1)^{\circ}C$.

Reactivi: tetraclorură de carbon p.a. și orto-xilen p.a.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5

Comportarea fibrelor textile la proba de ardere

Felul fibrei	Comportarea în procesul de ardere	Miros	Reziduum
Naturale și obținute prin procedee chimice (celulozice)	Ard repede cu flacără strălucitoare	Hîrtie arsă	Cenușa albă conservînd forma fibrei
Naturale-proteice, chimice-proteice	Ard încet cu flacără luminoasă, se topesc, se umflă	De corn ars	Cenușă spongioasă, sferică (măciulie) neagră
Mătase îngreunată	Arde încet, nu se topește, nu se umflă	De corn ars	Cenușa ca la fibrele naturale, fără schelet
Naturale minerale	Nu se topesc, nu ard	Lipsă	Lipsă
Acetat	Arde întrerupt, cu flacără luminoasă și persistă, se topește	Acid puternic	Spongios, cu măciulie
Alginat	Se aprinde cu flacără luminoasă, care se stinge, se topește	Hîrtie arsă	Schelet de cenușă, ce păstrează forma fibrei de culoare deschisă
Poliamidice	Se topesc repede, ard cu flacără luminoasă	Aromatic	Perle de topire
Poliesterice	Ard repede și cu flacără luminoasă	Aromatic	Perle de topire
Policlorvinilice	Se topesc, îngrindu-se însă nu ard în flacără, produc mult fum	Dulceag înțepător	Sferic, negru, spongios
Policlorvinilidenice	Se topesc în flacără, nu produc fum	Dulceag înțepător	Sferic, negru, spongios
Poliacrilnitrilice	Se topesc, apoi ard cu funingine	Dulceag	Tare, casabil, de culoare închisă
Policlorvinilacetat	Se topesc, apoi ard	Puțin dulceag	Pată de culoare deschis
Fibre de sticlă	Se topesc, nu se aprind	Lipsă	Perle de sticlă

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6

Greutatea specifică a fibrelor textile

Felul fibrei	Greutatea specifică în daN/cm²	
	După Frieser	După alți autori
a) *Fibre naturale*		
Lînă (merinos)	1,31	1,30—1,32
Mătase (degomată)	1,36	1,34—1,37
Mătase tussah	1,32	1,32—1,34
Mohair	1,31	
Angora	1,15	
Iută	1,46	1,44—1,48
Cînepă	1,51	
Ramie	1,54	2,2 —3,6
Bumbac (Karnak)	1,50	1,47—1,55
Bumbac mercerizat	1,52	
b) *Fibre obținute prin procedee chimice din polimeri naturali*	1,52	
Celofibră-viscoză		1,42—1,52
Triacetat	1,29	
Diacetilcelulozice	1,30	1,25—1,33
Ardil	1,31	
Proteice (soia)	1,31	
Viscoză (Du Pont)	1,49	1,48—1,50
Celofibră cupro	1,53	
Alginat	1,75	1,72—1,76
c) *Fibre din polimeri sintetici*		
Rhovyl	1,39	1,40
Poliuretanice	1,39	1,41
Pe Ce	1,52	1,32—1,48
Saran	1,72	1,69—1,75
Dynel	1,30	1,27—1,35
Perlan	1,17	1,14—1,18
Nailon	1,14	1,14—1,16
Rislan	1,04	1,05—1,10
Terilene	1,38	1,36—1,41
Orlon	1,17	1,14—1,20
Vinylon	1,26	1,25—1,27
Acrilan	1,15	1,13—1,17
Polietenice		1,05—1,06

Scanned with OKEN Scanner

1.3. Determinarea punctului de topire și analiza comportării fibrelor la temperaturi înalte

Metoda I. Pentru determinarea punctului de topire, după îndepărtarea substanțelor de uleiere și a oligomerilor inferiori, fibrele se usucă pînă la masă constantă în etuvă, la temperatura de 100°C; se iau din acestea 2—3 g cu lungimea de tăiere 2—3 mm, se introduc într-o epruvetă și se adaugă un strat de parafină, pentru a acoperi în întregime fibrele. Eprubeta se introduce într-o baie de acid sulfuric și se încălzește pînă la topirea fibrelor. Prin topirea parafinei, la o temperatură scăzută, fibrele se acoperă cu un strat compact de parafină, care le apără împotriva acțiunii oxidative a oxigenului din aer. Temperatura de topire, se observă cu ajutorul unui termometru.

Metoda II. Pe o placă metalică încălzită electric și prevăzută cu un termometru se așează fibrele și se observă temperatura la care începe topirea. Mai exact, se poate afla punctul de topire, dacă se utilizează în acest scop microscopul cu placă încălzită. În acest caz, temperatura de înmuiere și topire se observă la microscop.

Temperatura de înmuiere și punctul de topire al fibrelor sintetice sînt cuprinse în tabelul 7.

Tabelul 7

Temperatura de înmuiere și punctul de topire al fibrelor sintetice

Felul fibrei	Temperatura de înmuiere (începutul deformării) °C		Punct de topire °C	
	Preston	Koch	Preston	Koch
Policlorură de vinil	—	70—80	—	—
Policlorură de viniliden	—	80—100	—	200—210
Rhovyl, Fibrovil (policlorvinilice)	90	—	200—210	—
Alcool polivinilic	—	120—140	—	218
Pe Ce 120 (policlorvinilice)	—	120	—	200—210
Pe Ce (policlorvinilice)	100—110	—	200—210	—
Vinylon *St, HST* (copolimerice)	80—83	75—80	—	—
Vinylon *N* (copolimerice)	140—145	5% se înmoaie la 83°	190—200	190—200
Saran (copolimerice)	140—155	115—137	150—160	150—160
PNA (Orlon)	190—220	lipicios la 250°C	300—320	—
Polietenă	—	104	—	110
Poliester (Terilene)	235—240	235—240	250—255	256
Nailon	—	235	240—255	250
Perlon *L*	—	170	—	215
Perlon *M*	—	—	170—175	178—183

Scanned with OKEN Scanner

1.4. Analize optice. Procedeul Kofler

Fibrele care trebuie identificate se introduc într-un lichid, al cărui indice de refracţie este mai mare decît al tuturor fibrelor care urmează a fi identificate. Pentru fiecare fibră există o temperatură caracteristică, pentru care indicele de refracţie al fibrei devine identic cu al lichidului de imersie, ceea ce produce dispariţia fibrei din cîmpul vizual. Această temperatură este atît de caracteristică încît se pot diferenţia nu numai fibrele între ele, dar chiar şi fibrele de acelaşi tip (cu aceeaşi compoziţie chimică), fibre produse după procedee tehnologice diferite.

Aparatură: microscop Kofler.

Tehnica de lucru. Se aşază cîteva fibre pe o lamă într-o picătură de lichid de imersie ales, se acoperă cu o lamelă şi se aduce pe placa încălzită a microscopului Kofler. Apoi se potriveşte linia de vibraţie a elementului de polarizare, exact paralel cu reticula existentă, se îndreaptă fibra paralel cu aceasta, se începe ridicarea temperaturii şi se urmăreşte modificarea liniei lui Beck. Ca sursă de iluminare se va utiliza o lampă cu raze monocromatice de sodiu. Încălzirea se va face repede la început, iar după aceea, viteza de încălzire se micşorează pe măsură ce intensitatea liniei lui Beck, scade. Se observă temperatura la care dispare linia lui Beck (de două ori pentru fiecare probă) o dată la urcarea temperaturii, iar a doua oară, la coborîrea temperaturii. În tabelul 8 se arată temperatura la care, pentru un lichid de imersie cu n_D=1,5560 (tricrezolfosfat) indicele de refracţie al unor fibre obţine aceeaşi valoare.

Tabelul 8

Temperaturi la care indicele de refracţie rămîne constant

Natura fibrei	Temperatura °C	Natura fibrei	Temperatura °C
Fibre alginat	38	Grilon	169
Ardil	50	Perlon Bayer	175
Lanital	65	Trevira	49
Merinova	63	Terilene	70
Vicara	80	Dynel	131

Ca lichide de imersie pot fi utilizate:
Dietil-ftalat pur n_{20}=1,4920;

Scanned with OKEN Scanner

Tricrezol-fosfat-ulei de ricin (1,5 : 1 părți) n_{20}=1,5350;
Tricresol-fosfat-ulei de ricin (1 : 0,15 părți) n_{20}=1,5450;
Tricresol-fosfat pur n_{20}=1,5560;
Tricresol-fosfat-monobrom-naftalină (1 : 0,5) n_{20}=1,5650;
Anilină pură n_{20}=1,5860;
Chinolină-glicerină (1 : 0,3 părți) n_{20}=1,6230;
Chinolină n_{20}=1,6230;
Iodură de metilen n_{20}=1,7400.

1.5. Aspectul la microscopul optic

Fibrele se identifică de obicei pe cale microscopică după aspectul secțiunii longitudinale sau transversale. Pentru identificarea fibrelor în secțiune longitudinală, se procedează astfel: fibrele se așază pe o lamă, se acoperă cu lamelă și se așază pe platina microscopului, urmărindu-se la o mărime de cca 150, forma și construcția lor. Pentru identificarea fibrelor cu ajutorul secțiunilor transversale, se folosesc următoarele metode: prepararea materialului fibros în colodiu și fixarea lui în dop de plută; prepararea materialului fibros în celoidină și fixarea lui în măduvă de soc; fixarea materialului în parafină; metode de încorporare pentru fibrele sintetice.

Pentru prepararea materialului fibros în colodiu și pentru fixarea lui în dop de plută, mănunchiul de fibre care urmează să fie identificat se introduce într-o soluție de colodiu timp de 1—2 minute, se lasă să se usuce 5 minute, se introduce din nou în aceeași soluție timp de 15 minute, și se usucă din nou 5 minute. Operația se repetă de două-trei ori, pentru a se forma în jurul materialului încercat cîteva straturi de colodiu. Materialul astfel preparat, se introduce într-o soluție care conține, în cantități egale, albumină, glicerină și roșu de Congo. Acest amestec dă posibilitatea materialului fibros să adere mai bine de dopul de plută. Mănunchiul de fibre este tras cu ajutorul unui ac (mai subțire decît grosimea mănunchiului), printr-un dop de plută și se lasă să se usuce 24 ore (fig. 17).

Apoi se ia un dop mic de plută, se înmoaie prin presare ușoară, se perforează cu un ac de croșetat, trecîndu-se acul de-a lungul dopului. În cîrligul acului se prinde un fir de ață mai rezistent și se trece cu acul înapoi. Se formează astfel o buclă, în care se așează fibrele de examinat și care ocupă locul lăsat de croșetă, în dop.

Trăgîndu-se firul de aţă înapoi, se introduce materialul de examinat în interiorul dopului. Cu o lamă sau la un microton cu sanie cu cuţit, bine ascuţit, se detaşează secţiuni cît mai subţiri şi cît mai plane. Grosimea secţiunilor obţinute nu trebuie să depăşească 25—30 μ. Secţiunea astfel obţinută, se aşază pe o lamă de sticlă

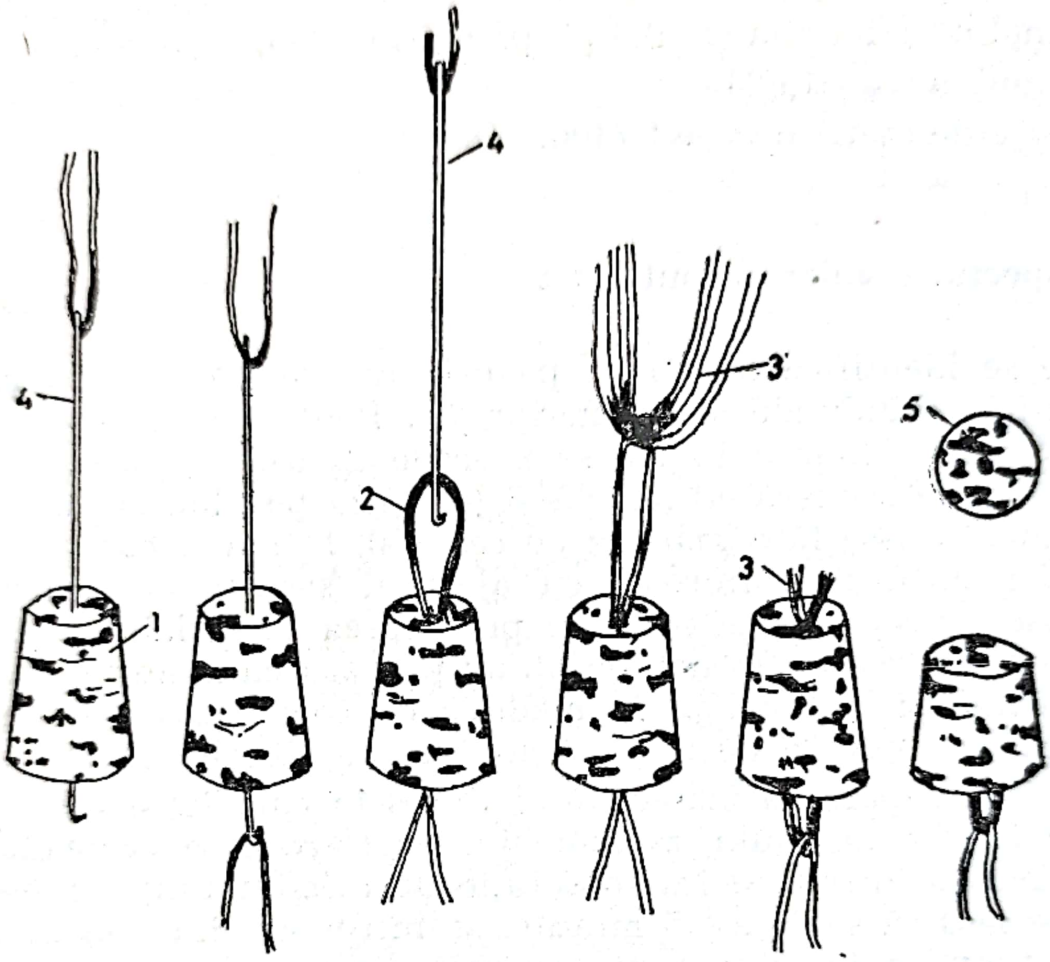


Fig. 17. Prepararea materialului fibros în suport de plută:
1 — dop de plută; *2* — fir de aţă; *3* — buclă de fibre pentru examinat; *4* — croşetă; *5* — secţiune transversală prin dop cu fibre.

pe care se pune o picătură de glicerină, ulei de cedru sau apă distilată şi se acoperă cu o lamă de acoperire. Astfel preparată, proba se examinează la microscop.

Pentru prepararea materialului fibros în celoidină şi fixarea lui în măduvă de soc se îmbibă materialul fibros în soluţie de celoidină astfel încît să se acopere cu un strat subţire. Concomitent se pregăteşte o bucată de măduvă de soc uscată, care se taie în sens longitudinal, în două părţi egale, care se ung cu aceeaşi soluţie de celoidină. Se aşază imediat materialul preparat şi se lipesc cele două jumătăţi, aplicînd o oarecare presiune, încît acestea să adere perfect. Se lasă să se usuce 24 ore, apoi se secţionează în modul

Scanned with OKEN Scanner

descris anterior. Pentru prepararea celoidinei, o parte de film fotografic se dizolvă în două părți acetonă, se amestecă cu o parte acetat de amil și se colorează în verde malachit.

Pentru fixarea materialului fibros în parafină, în vederea identificării mai rapide a preparatului de examinat, este bine ca materialul fibros să fie vopsit într-o soluție de 2% roșu Sirius *AB* la fierbere, timp de 5—6 minute. După vopsire, materialul se spală, se usucă și se tratează succesiv timp de 5, 10 și 15 minute, în trei soluții de clei de Peru, compuse din:

Sol. *I* — 1/3 clei de Peru — 1/3 benzen — 1/3 alcool;

Sol. *II* — 1/2 clei de Peru — 1/2 benzen;

Sol. *III* — numai clei de Peru.

După spălare, materialul se usucă și se retratează numai în soluțiile *II* și *III*, apoi se usucă din nou 24 ore. Din materialul fibros astfel preparat, se formează un mănunchi de fibre paralele, care se introduce la ambele capete cu un fir din același material, formînd la un capăt un ochi, pentru a se putea atîrna. De celălalt capăt se prinde o greutate pentru tensionare. Se topesc 90 g parafină la temperatura de (50—60)°C la care se adaugă 10 g acid stearic; materialul se fixează într-un suport dreptunghiular în care se toarnă parafina încălzită la temperatura de 60°C și se lasă să se răcească. Blocul astfel format se scoate din suport și se introduce în apă rece pentru a se solidifica complet. În acest caz, este recomandabil ca tăierea să se execute la un micrometru cu răcire pentru a nu se înmuia parafina.

Preparatele obținute prin una din metodele descrise se așază pe lamă în glicerină, ulei de cedru sau apă distilată, medii umede care măresc claritatea imaginii.

Examenul aspectului în secțiune longitudinală sau al secțiunilor transversale se efectuează la microscop la mărirea dorită, (100—300 ori). Imaginea secțiunilor transversale, observată la microscop, poate fi reprodusă pe hîrtie cu ajutorul camerei clare și poate fi desenată sau fotografiată cu un aparat fotografic adaptabil la microscop; de asemenea, imaginea poate fi proiectată.

Metode de încorporare a fibrelor sintetice. Obținerea secțiunilor transversale pentru fibrele naturale și cele regenerate prin metodele de secționare prezentate nu prezintă dificultăți. În cazul fibrelor sintetice, în special pentru fibrele poliamidice și poliesterice, obținerea secțiunilor este destul de dificilă deoarece aceste fibre scapă de sub presiunea cuțitului, se pliază rezultînd secțiuni necorespunzătoare pentru analiză. Clasicile substanțe de încorporare,

Scanned with OKEN Scanner

parafina obișnuită cu punct de topire 56—58°C sau parafina tare cu punct de topire 120°C, ceara Carnauba sau amestecul parafină-celoidină, nu sînt potrivite nici una pentru obținerea de secțiuni în fibrele sintetice.

Pentru fibrele sintetice sînt necesare mase de încorporare dure și în acest scop pot fi folosite rășinile sintetice, d.e. polietilenoxidul sau polietilenglicoli sau esterii respectivi. Aceste produse sînt ușor de manipulat și pentru folosire trebuie numai topite. Prezintă însă dezavantajul că din cauza mărimii moleculei pătrund greu în materialul fibros, iar pe de altă parte se contractă la răcire și se rup ușor la tăiere. O extindere rapidă o înregistrează în ultimul timp utilizarea de substanțe monomere sau precondensate și care abia în operația de încorporare sînt polimerizate pînă la obținerea durității dorite. Astfel se pot menționa produsele Leguval (Bayer) și Palatol *(BASF)*, care sînt amestecuri din monostiren și poliesteri nesaturați (poliesteri cu grad mic de polimerizare obținuți din alcooli polivalenți și acizi dicarbonici) la care se adaugă peroxid de benzoil ca inițiator al reacției. Eventual produsele conțin și accelératori, dar pentru polimerizarea finală este nevoie de încălzire. Avantajele acestor produse sînt: buna pătrundere în materialul textil — precondensatul fiind încă lichid — aderență excepțională față de majoritatea fibrelor; posibilitatea dirijării după dorință a durității blocului. Dezavantajele constau în necesitatea încălzirii în timpul căreia se pot produce deformări; polimerizarea se face cu contracție de volum ceea ce poate genera rupturi și plesnituri în blocul polimerului. Dacă polimerizarea se face la rece aceste inconveniente sînt mult reduse dar timpul necesar este mult mai mare.

Rezultate foarte bune se obțin și cu amestecuri de 80% metacrilat de butil și 20% metacrilat de metil, la care se adaugă 1% oxid de benzoil ca inițiator de polimerizare. Pentru conservarea substanței, poliesterii sînt stabilizați cu hidrochinonă. După încorporarea materialului textil în amestecul cu esteri se face dezaerarea într-un exicator cu vid timp de 2—3 ore. Polimerizarea se realizează prin încălzirea preparatului timp de 8 ore la temperatura de 60°C. Se taie apoi cu microtonul secțiuni cu grosimea de 6 . . . 12 microni. Alte substanțe folosite pentru încorporare au la bază poliamide de tip nou obținute din condensarea unor acizi grași nesaturați di și trimerizați (în special acid linoleic) cu poliamide. Asemenea substanțe cunoscute sub denumirea de Versamide aparțin polimerilor termoplastici. Sînt substanțe stabile care se topesc respectiv se întăresc într-un interval mic de temperatură. Nu-și schimbă caracteristicile în apropierea punctului de topire și se pot

Scanned with OKEN Scanner

amesteca cu diferiţi monomeri pentru pastifiere. Produsul Versamid 950 modificat cu 10% dibutilftalat ca plastifiant poate fi folosit cu succes pentru obţinerea de secţiuni în fibre poliamidice şi poliesterice. Blocurile obţinute sînt uşor secţionabile, prezintă însă dezavantajul unui indice de refracţie apropiat de cel al poliamidelor şi poliesterilor şi de aceea este greu de deosebit fibra de substrat în cazul cînd prima nu este vopsită.

Pentru secţiuni subţiri se mai poate folosi o răşină epoxi, semirigidă folosită în industria electronică ca masă de umplere a elementelor stabile.

Această masă de umplere corespunde cerinţelor unei bune mase de încorporare şi anume: polimerizează la temperatură relativ mică (40°C . . . 50°C în 24 ore); contracţie mică care împiedică deformări din cauza presiunii exercitate de contracţia blocului; transparenţă mare; comportare bună la umiditate.

Imaginea fibrelor la microscop. *Bumbacul.* Secţiunea longitudinală: panglică răsucită; secţiunea transversală: apar izolate, alungite, îndoite şi curbate către extremităţi, unele avînd forma literei S. Cavitatea interioară are forma conturului.

Bumbacul mort, în secţiune longitudinală, nu are răsuciturile, fibrele sînt transparante şi cu îndoituri caracteristice rezultate prin suprapunerea suprafeţelor într-un unghi vizibil de cca 90°.

Bumbacul mercerizat nu mai are răsuciturile sub formă de tirbuşon, sînt rotunde, ceea ce face să apară foarte clar rotunjimea fibrei în secţiune.

Inul. Înainte de studierea secţiunii la microscop, se recomandă ca fibra crudă să se fiarbă 10 minute, într-o soluţie de carbonat de sodiu 10%, ceea ce permite o separare a celulelor elementare prin dizolvarea substanţelor pectice. Este bine ca fibrele să fie tratate cu o soluţie de iod-clorură de zinc, pentru a se obţine o accentuare a aspectului structurii celulei. Celula fibrei de in, în secţiune longitudinală, prezintă o formă alungită şi este ascuţită la capete (fusiformă). În secţiune transversală, celulele de in au aspect poligonal, cu un punct central (lumenul).

Cînepa. Celula are secţiunea longitudinală asemănătoare cu cea de in. În secţiune transversală, poligonul mai mult sau mai puţin deformat, este brăzdat de un lumen proiectat ca o linie, adeseori furcată, pe cînd la in lumenul apare ca un punct rotund.

Scanned with OKEN Scanner

Iuta. Fibrele de iută nu prezintă striaţii ca cele de in şi cînepă. Lumenul este lat, aproape cît fibra. În secţiune transversală fibrele de iută au poligoane arcuite şi cu un cerculeţ situat la mijloc .

Ramia. Fibrele de ramie prezintă lumen dezvoltat, vîrfurile rotunjite şi striaţii longitudinale.

În secţiune transversală, celulele de ramie prezintă un aspect caracteristic, datorită formei ovale, presată, plată, cu lumen mare şi deschis.

Lîna. Fibra de lînă este policelulară, cu celule dispuse în trei straturi structurale:

— stratul cuticulat, la exterior, cu aspect solzos, caracteristic;

— stratul cortical, intermediar, constituind partea cea mai importantă a fibrei;

— stratul medular, interior, care la lîna superioară nu este vizibil la microscop. Acest strat este plin cu aer şi cu pigmenţi.

La lînurile merinos, solzii sînt dispuşi în formă de olane, iar la lînurile ţigaie solzii sînt dispuşi ca ţiglele. Secţiunea transversală este ovală.

Mătasea. Nu are structură celulară. Este cea mai lucioasă din fibrele textile naturale. Firul nedegomat are în secţiune transversală aspectul unui oval neregulat, cu unghiurile rotunjite. Între fibrilele de mătase şi în jurul lor, se află un strat de clei de mătase.

Fibra viscoză. Fibrele viscoză, prezintă striaţii longitudinale dese, datorită profilului filierei prin care sînt extinse. Au un luciu argintiu. Cu cît secţiunea transversală are perimetrul mai oval şi mai puţin dinţat, cu atît luciul este mai sticlos şi mai plăcut. Secţiunea transversală este un cerc sau un oval, cu conturul ondulat.

Fibra cupro. În secţiune transversală, are o suprafaţă netedă; prezintă o circumferinţă aproape perfectă. Fibra matizată are pe suprafaţă incluziuni de granule mici (TiO_2), care difuzează razele de lumină.

Fibra acetat. Are striaţii longitudinale mai rare. Secţiunea transversală are o formă neregulată; are un contur puternic ondulat.

Celelalte tipuri de fibre obţinute prin procedee chimice, avînd secţiunea longitudinală asemănătoare, se pot deosebi numai prin

Scanned with OKEN Scanner

secţiunea transversală, care prezintă următoarele forme: rotundă, contur neted la fibrele speciale după procedul Verfahren şi Phrix S.T.R.; fibrele proteice şi fibrele de sticlă au secţiune rotundă, contur neted, ce prezintă una — trei forme concave sau convexe (de cele mai multe ori), aproape una lîngă alta.

Secţiunile transversale pot fi: în formă de rinichi cu contur neted (fibre cazeinice — fibrolan), în formă ovală sau rotundă triunghiulară, contur neted (celofibră specială de viscoză — Floxan), în formă alungită, neregulată sau rotundă, cu contur dinţat, cu tăieturi sau solzi (celofibră calciualginat).

Fibre sintetice. Aspectul la microscop al fibrelor sintetice poate ajuta la determinarea grupei căreia îi aparţine.

În secţiune longitudinală, se pot deosebi următoarele cazuri:

— formă tubulară, cu contur neted, parţial cu dungi longitudinale (fibre poliacrinitrilice — Dynel);

— formă tubulară, cu contur neted şi fără structură (fibre policlorvinilice — Rhovyl, Pe Ce), policlorvinilidenice (Saran), poliamidice (Perlon), poliesterice (Diolan);

— forma tubulară netedă şi parţial cu dungi longitudinale, (poliacrilnitrilice — Orlon).

În secţiune transversală, se pot deosebi următoarele cazuri:

— contur neted rotund: fibre poliamidice, poliesterice şi unele fibre poliacrilnitrilice (Creslan, Curtelle, Zefran);

— contur uşor dantelat, rotund; în interior, de obicei poros şi întunecat, iar spre margine clar: fibre poliacrilnitrilice;

— contur neted, formă alungită, cu adînciturі la mijloc, simetrice sau nesimetrice: policlorură de vinil clorurată, tip Pe Ce;

— netedă, alungită în formă de morcov; fibre poliacrilnitrilice (Acrilan, Dolan şi Dralon);

— margine netedă, forme diferite, neregulate, pişcot *T*, *Y*, *V* (Orlon şi Dynel).

Cunoscîndu-se astfel aspectul la microscop al fibrelor, în cazul materialelor textile, compuse din mai multe feluri de fibre, se poate determina fiecare component al amestecului respectiv.

De asemenea, prin imaginile obţinute la microscop, se poate recunoaşte dacă fibrele respective îşi mai păstrează structura normală sau au suferit modificări.

Pentru ca aspectul la microscop să poată ajuta la determinarea grupei căreia îi aparţin fibrele, este bine să se compare forma secţiunii longitudinale şi transversale, cu cele date în figurile 18—60.

Scanned with OKEN Scanner

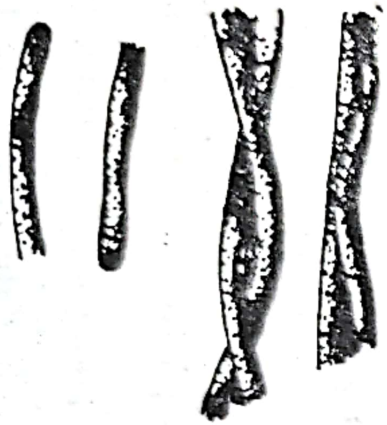


Fig. 18. Bumbacul în secțiune longitudinală.

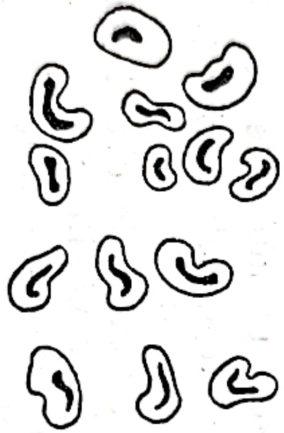


Fig. 19. Bumbacul în secțiune transversală.

Fig. 20. Bumbac necopt cu incluziuni protoplasmatice.

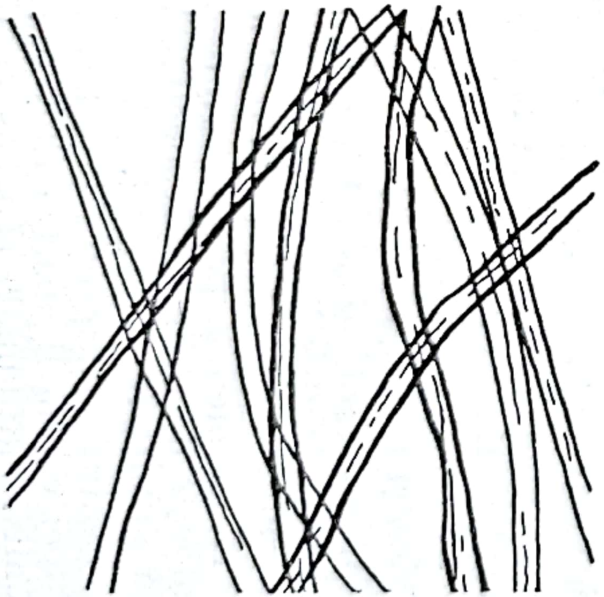


Fig. 21. Bumbac mercerizat.

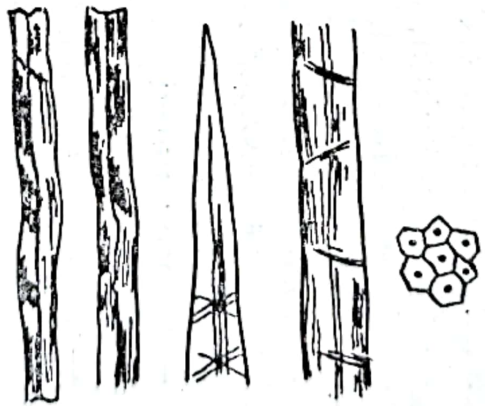


Fig. 22. In.

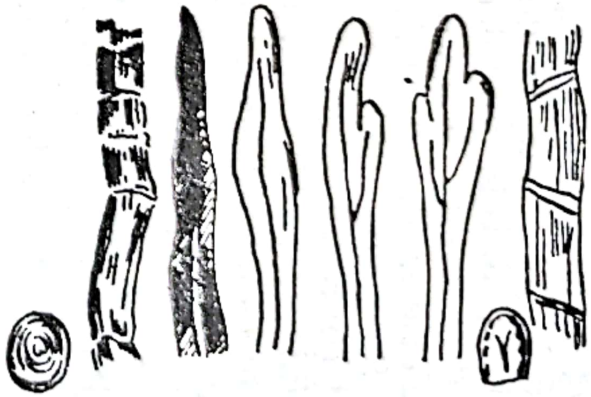


Fig. 23. Cînepă.

Scanned with OKEN Scanner

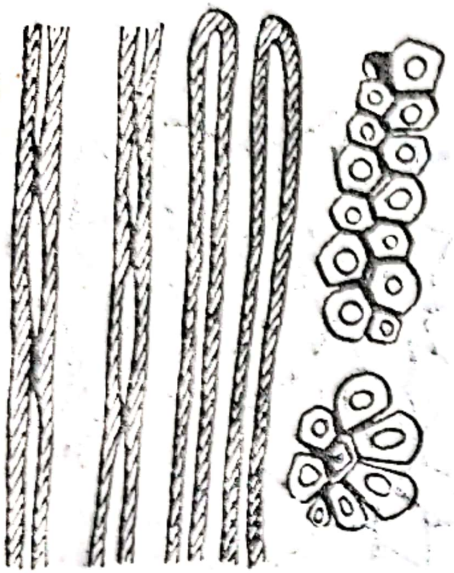


Fig. 24. Iută.

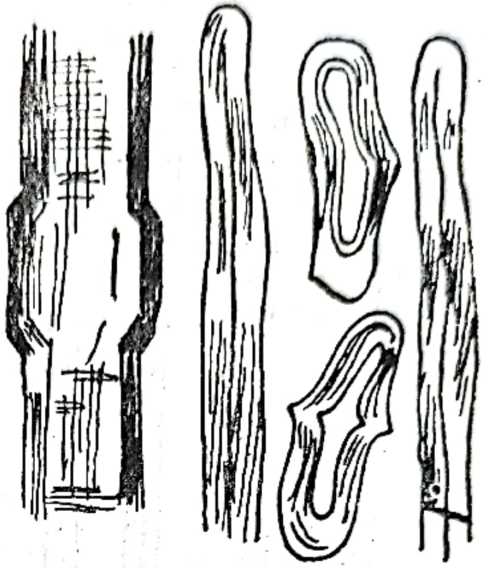


Fig. 25. Ramie.

Fig. 26. Fibre de lînă Neuseeland.

Fig. 27. Fibră normală de lînă (secţiune longitudinală).

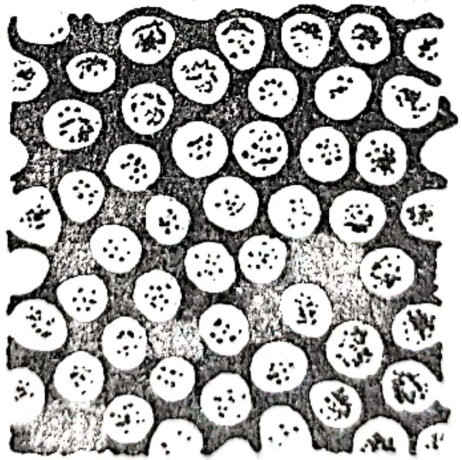


Fig. 28. Fibră de lînă (secţiune transversală).

Fig. 29. Mohair.

Scanned with OKEN Scanner

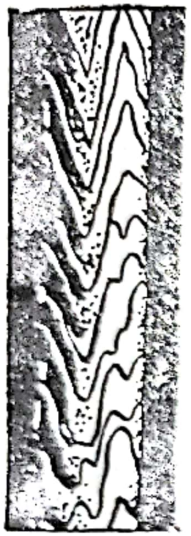


Fig. 30. Păr de angora.

Fig. 31. Mătase nedegomată.

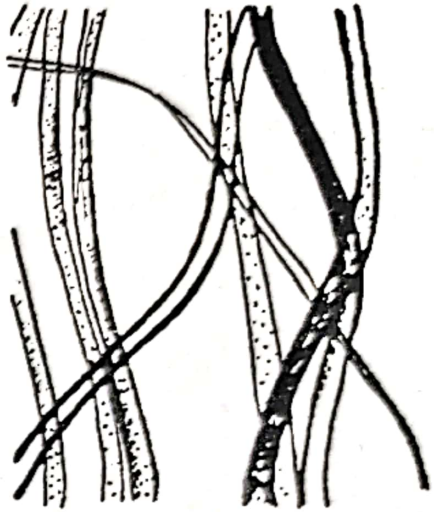


Fig. 32. Mătase degomată.

Fig. 33. Mătase (secțiune transversală).

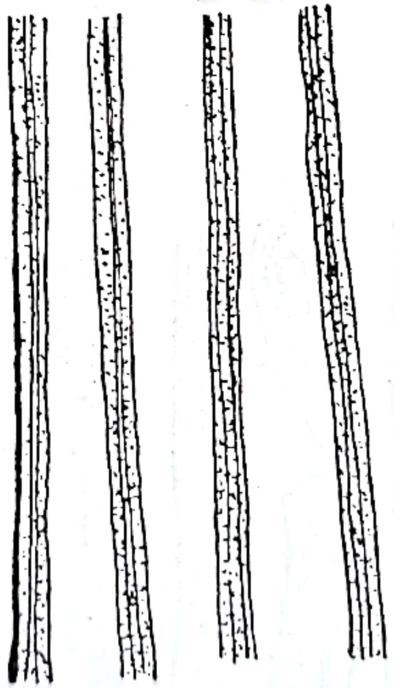


Fig. 34. Viscoză normală.

Fig. 35. Viscoză normală (secțiune transversală).

Scanned with OKEN Scanner

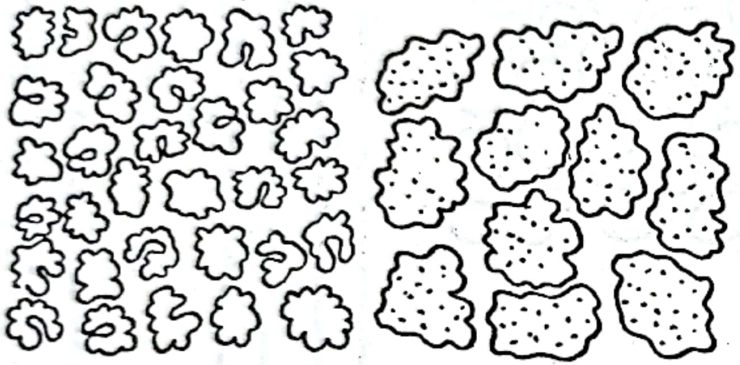


Fig. 36. Viscoză-celofibră (secţiune transversală).

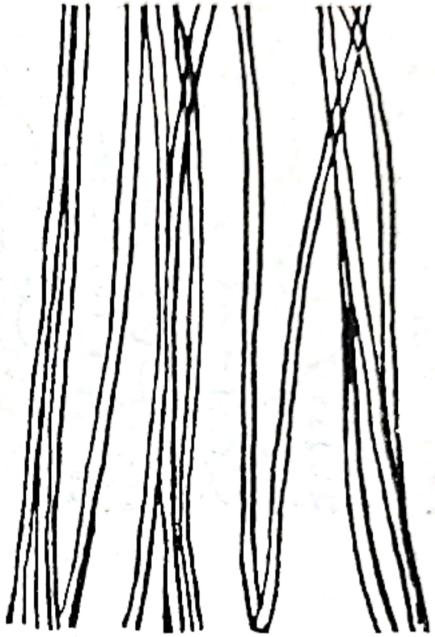


Fig. 37. Cupro (secţiune longitudinală).

Fig. 38. Cupro — filament bemberg (secţiune transversală).

Fig. 39. Cupro celofibră (secţiune transversală).

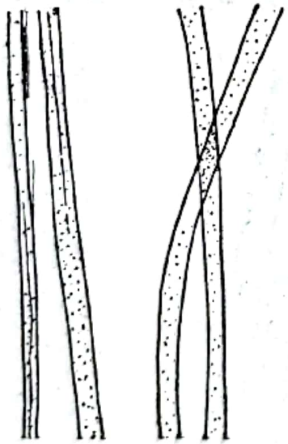


Fig. 40. Acetat. Celofibră mată (secţiune longitudinală).

Fig. 41. Acetat (secţiune transversală).

Fig. 42. Ardil (secţiune transversală).

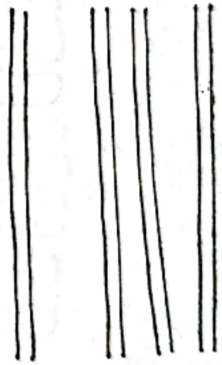


Fig. 43. Fibre poliamidice — perlon (secţiune longitudinală).

Fig. 44. Fibre poliamidice — perlon (secţiune transversală).

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 45. Fibre poliamidice. Rilsan (secțiune transversală).

Fig. 46. Fibre poliacrilnitrilice (secțiune longitudinală).

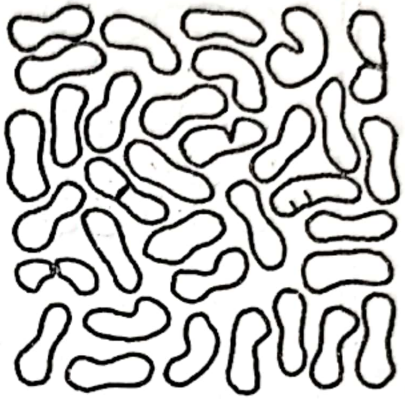


Fig. 47. Fibre poliacrilnitrilice (secțiune transversală).

Fig. 48. Fibre poliacrilnitrilice Crylon (secțiune transversală).

Fig. 49. Fibre poliesterice.

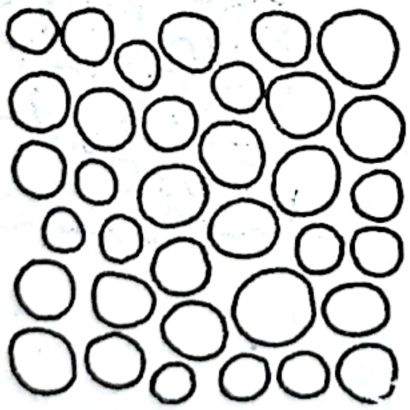


Fig. 50. Fibre poliesterice — Terilenă (secțiune transversală).

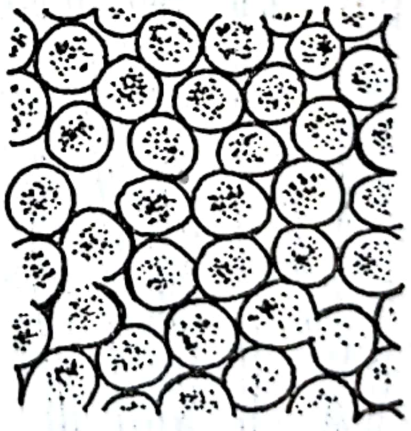


Fig. 51. Fibre poliesterice — tergal (secțiune transversală).

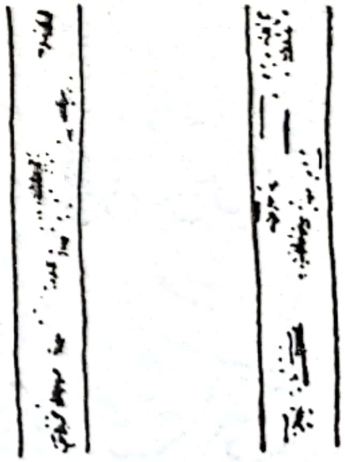


Fig. 52. Fibre policlorură de vinil-Rhovil.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 53. Fibre policlorură de vinil PVC (secțiune transversală).

Fig. 54. Fibre policlorură de vinil Rhovil (secțiune transversală).

Fig. 55. Fibră policlorură de vinil clorurată PeCe (secțiune longitudinală).

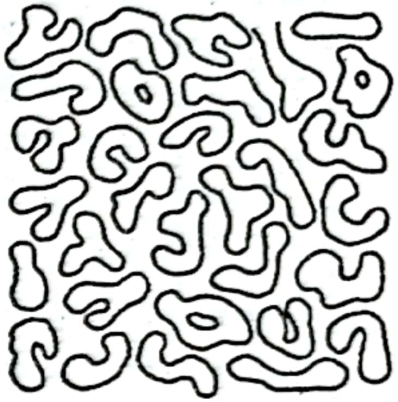


Fig. 59. Fibre copolimerizate — Dynel (secțiune transversală).

Fig. 56. Fibră policlorură de vinil clorurată (secțiune transversală).

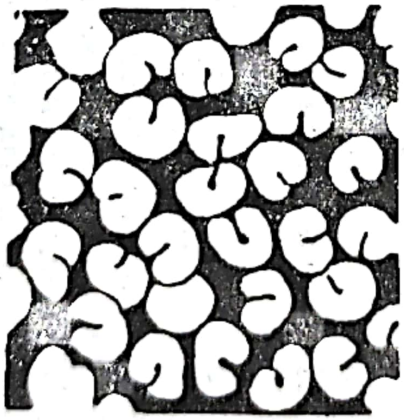


Fig. 57. Fibră policlorură de vinil clorurată (secțiune transversală).

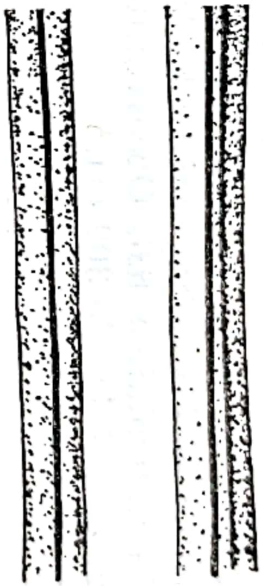


Fig. 58. Fibre copolimerizate — Dynel (secțiune longitudinală).

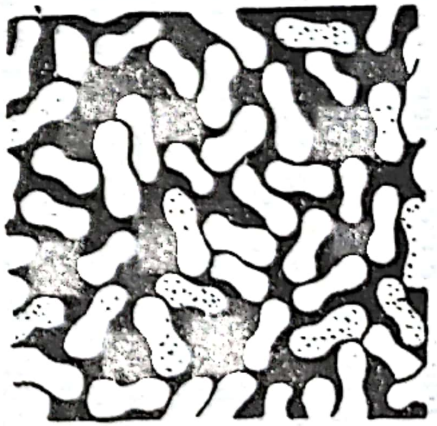


Fig. 60. Fibre copolimer Verel (secțiune transversală).

Scanned with OKEN Scanner

1.6. Identificarea microscopică prin reacţia „frotté“

În cazul amestecurilor de fibre se pot folosi metode de analiză microscopice bazate pe modificarea aspectului suprafeţei fibrelor cu formarea unor figuri caracteristice (crăpături) foarte uşor de observat, denumite „frotté“. Acest aspect al suprafeţei este specific structurii chimice a unei fibre date şi nu se modifică în cazul fibrelor degradate prin expunerea la lumină. Prin tratarea fibrelor poliamidice 6, 6.6 şi 11 cu 100 ml amestec de clorură de zinc (d=-,566)+ +6 ml acid formic 98% timp de 5 minute la temperatura obişnuită, în cazul fibrelor 6 şi 6.6 apare efectul frotté în timp ce fibrele poliamidice 11 nu dau acest efect. Dacă fibrele sînt tratate cu un amestec format din 5 volume soluţie clorură de zinc (d=1,566)+1 volum alcool metilic, timp de 2—5 minute la temperatura obişnuită, efectul frotté este pozitiv pentru fibrele poliamidice 6 şi negativ pentru fibrele poliamidice 6.6. Observaţiile se fac la un microscop cu o putere de mărire de 300 ori.

2. Metode chimice şi coloristice

2.1. Distilarea uscată

Prin distilare uscată se determină reacţia produselor de descompunere, rezultate prin încălzirea materialelor fibroase.

Se introduce materialul fibros într-o eprubetă bine uscată, de sticlă greu fuzibilă, şi se încălzeşte cu precauţie la flacăra unui bec de laborator. Reacţia acidă sau alcalină a produselor care se degajă prin descompunere, se determină cu hîrtie de turnesol, iar prezenţa sulfului cu acetat de plumb. În cazul vaporilor acizi, hîrtia de turnesol albastră devine roşie. În cazul vaporilor alcalini, hîrtia de turnesol roşie devine albastră. În prezenţa sulfului, hîrtia îmbibată cu acetat de plumb trece de la maron la culoarea neagră în funcţie de cantitatea de sulf, (hidrogen sulfurat) care se degajă.

Este necesar ca înaintea efectuării probei de distilare uscată să se îndepărteze diferitele impurităţi rezultate din procesul tehnologic. Astfel, materialele textile vopsite cu coloranţi de sulf vor indica prezenţa hidrogenului sulfurat, de aceea trebuie îndepărtat colorantul în prealabil, prin tratarea materialului textil cu o soluţie slabă de clorură de sodiu sau de clorură de calciu.

Scanned with OKEN Scanner

Fibrele celulozice, finisate cu rășini artificiale, prin distilare uscată dau reacții alcaline, cu toate că fibrele respective au reacții acide.

Fibrele policlorvinilice perclorurate, prin distilare emit acizi ca și fibrele celulozice. Cele celulozice emit vapori de acizi organici, iar cele policlorvinilice, vapori de acizi puternici.

Hîrtia de Congo permite deosebirea între ele: fibrele policlorvinilice vor colora hîrtia de Congo în albastru închis, iar cele celulozice în albastru deschis.

Fibrele poliacrilnitrilice degajă vapori de acid tiocianic, care se pot recunoaște cu hîrtia îmbibată cu soluție de acetat de benzidină, cu care se obține coloratia albastră (albastru de benzidină).

Reactivi: hîrtia de turnesol albastră și roșie, hîrtie de Congo, hîrtie îmbibată cu acetat de plumb și hîrtia îmbibată cu acetat de benzidină.

În tabelul 9 se arată modul de comportare a fibrelor textile la proba distilării uscate.

Tabelul 9

Comportarea fibrelor la proba distilării uscate

Natura fibrei	Reacția turnesol	Reacția acetat de plumb	Reacția Congo	Reacția acetat de benzidină
Lînă	alcalină	culoarea neagră	—	—
Mătase	alcalină	—	—	—
Bumbac	acid	—	—	—
Liberiene	acidă	—	—	—
Viscoză, acetat și triacetat	acidă	—	albastru-deschis	—
Alginat	acidă	—	—	—
Poliamidice	slab alcalină	—	—	—
Chimice din proteine	alcalină	culoare maro	—	—
Poliesterice	acidă	—	—	—
Poliacrilnitrilice	alcalină	—	—	albastru
Polivinilice	acidă	—	albastru-închis	—

Scanned with OKEN Scanner

2.2. Identificarea heteroatomilor

O altă metodă de identificare calitativă, îndeosebi pentru fibrele poliacrilnitrilice, poliamidice, policlorvinilice și lînă, o constituie determinarea heteroatomilor: azot, clor, fluor, sulf, cian, triocian.

Pentru recunoașterea acestor elemente, materialul fibros se dezagregă, transformîndu-se în compuși minerali, iar produsele de dezagregare se dizolvă în apă; în soluția obținută, se identifică ionii formați.

Dezagregarea materialului fibros se poate realiza prin mai multe metode: prin topirea probei cu metale, cu oxizi metalici, cu diferite amestecuri oxidante, alcaline sau acide.

Dezagregarea materialului fibros prin proba Lassaigne. Într-un tubușor de sticlă cu diametrul de 5 mm și lungimea de 5—6 cm, se introduc 0,05—0,1 g material fibros. Se adaugă o bucată de potasiu sau de sodiu metalic de mărimea unui bob de mazăre, bine uscat și curățat de oxizi. Se încălzește la flacără mică, începînd de la partea superioară a tubului. Reacția începe o dată cu topirea potasiului. În continuare, se mărește flacăra și rotind tubușorul, se încălzește la roșu. Apoi, se introduce într-o capsulă mică de porțelan, se adaugă în tubușor cîteva picături de alcool metilic pentru neutralizarea excesului de metal alcalin (se lucrează cu ochelari de protecție) și se solubilizează conținutul tubușorului în 10—15 ml apă distilată, (eventual prin spargerea părții balonate a tubușorului, cu o baghetă). Se încălzește pe baia de apă pînă la evaporarea alcoolului metilic și se filtrează. Soluția limpede se utilizează la analiza elementelor. O metodă rapidă pentru dezagregarea substanțelor organice este dată de B. Wurtzschmitt, care efectuează dezagregarea într-o bombă universală, cu apă oxigenată și etilenglicol.

Reactivi: sodiu metalic sau potasiu metalic.

Identificarea azotului. Identificarea azotului poate fi efectuată la fibrele naturale proteice (lînă, păruri, mătase) la fibrele obținute prin procedee chimice din proteină, la fibrele poliamidice, poliuretanice, poliacrilnitrilice și copolimerice. Această determinare poate fi efectuată numai la fibrele nevopsite, deoarece majoritatea coloranților conțin azot. Azotul conținut în materialele fibroase, se identifică prin formarea albastrului de Berlin sau cu reactivul Griess.

La 3—5 ml soluție alcalină Lassaigne se adaugă cîte două picături din soluțiile de sulfat feros și clorură ferică, se fierbe 1 minut și se acidulează cu acid clorhidric (se dizolvă hidroxizii de fier) pentru formarea albastrului de Berlin. Din soluție, la început verde-

Scanned with OKEN Scanner

albastră, se depune cu timpul (după 1/2—2 ore) un precipitat albastru. În lipsa azotului, soluția rămîne galbenă. Nu se recomandă o aciditate prea mare (pentru micșorarea acidității se adaugă puțin borax).

Sau la 1 ml soluție Lassaigne se adaugă o picătură de soluție de fenolftaleină; apare o coloratie roșie apoi se adaugă în picături acid sulfuric, pînă la decolorare și o soluție saturată de borax, pînă la apariția unei colorații roz. Se adaugă o picătură de soluție de sulfat feros și una de clorură ferică, se agită, se acidulează cu trei picături de acid clorhidric diluat. În prezența azotului apare o coloratie albastră sau precipitatul caracteristic de albastru de Berlin.

Reactivi: sulfat feros 10%; clorură ferică 10%; acid sulfuric 2%; acid clorhidric 5%; borax, soluție saturată.

Identificarea azotului cu reactivul Griess. Fibrele care conțin azot pot fi recunoscute cu reactivul Griess prin coloratie roșie în prezența acidului sulfanilic și α-naftilaminei.

Într-o eprubetă se introduc cca 0,6 g material fibros cu 0,1 g MnO_2 sau Mn_2O_3. Gura eprubetei se acoperă cu o rondelă de hîrtie de filtru înmuiată în reactivul Griess și se încălzește epruveta la o flacără mică. În general, 1—2 minute de încălzire sînt suficiente pentru producerea reacției. Dacă fibra conține azot, pe hîrtia de filtru incoloră se formează o pată roșie sau roză.

Reactivi: reactivul Griess, pentru prepararea căruia se amestecă volume egale de soluție de acid sulfanilic în acid acetic 30% și 0,1% α-naftilamină, în acid acetic 30%; bioxid de mangan p.a.

Identificarea sulfului. Lîna, părurile animale și fibrele de cazeină conțin cantități mari de sulf în constituția lor. De asemenea sulful mai poate fi găsit ca impuritate provenită din procesul tehnologic. Practic, fibrele de viscoză albite sînt lipsite de sulf. Identificarea sulfului se efectuează prin proba Hepar, prin reacția cu acetat de plumb, sau prin reacția cu nitroprusiat de sodiu.

Proba Hepar. 1—2 picături din soluția Lassaigne, alcalină, produc înnegrirea argintului metalic, formînd Ag_2S.

Reacția cu acetat de plumb. Se acidulează cîțiva mililitri soluție Lassaigne cu acid clorhidric diluat. Prin încălzire sau chiar la temperatura obișnuită se degajă hidrogen sulfurat, care înnegrește o hîrtie de filtru înmuiată în soluție de acetat de plumb (se formează sulfură de plumb neagră). Soluția Lassaigne se mai poate acidula și

Scanned with OKEN Scanner

cu acid acetic, iar în soluţia acidulată, adăugarea cîtorva picături dintr-o soluţie de acetat de plumb are ca rezultat precipitarea sulfurii de plumb, de culoare neagră.

Reactivi: acid clorhidric 1 : 1; soluţie alcalină de acetat de plumb (2 g acetat de plumb, se dizolvă în 50 ml apă distilată şi se amestecă cu o soluţie de 2 g NaOH în 30 ml apă distilată); acid acetic 2% şi acetat de plumb 5%.

Reacţia cu nitroprusiat de sodiu. Într-o soluţie apoasă de nitroprusiat de sodiu se introduc cîteva picături din soluţia Lassaigne. O coloraţie violetă trecătoare, indică prezenţa sulfului. La probele bogate în sulf, coloraţia devine roşie.

Reactivi: nitroprusiat de sodiu 1%.

Identificarea fluorului. Fibrele politetrafluoretenice conţin fluor care poate fi identificat prin reacţiile: cu alizarinsulfonat de sodiu şi azotat de toriu sau cu alizarinsulfonat de zirconiu.

În reacţia cu alizarinsulfonat de sodiu şi azotat de toriu se tratează cîţiva mililitri soluţie Lassaigne cu două — trei picături de apă oxigenată şi se încălzeşte uşor. După răcire, se adaugă 0,5 ml soluţie de alizarinsulfonat de sodiu. Soluţia se colorează în albastru-roşu. Se adaugă soluţie tampon, pînă la apariţia culorii galbene. Se mai adaugă un exces de 10 picături soluţie tampon, apoi se picură dintr-o biuretă soluţie de azotat de toriu 0,001 n. În prezenţa fluorului, apare o coloraţie roşie. Se identifică cantităţi de ordinul 10 γ fluor. Prezenţa azotului, sulfului, fosforului şi a celorlalţi halogeni nu afectează exactitatea analizei.

Reactivi: apa oxigenată 3%, soluţie alizarinsulfonat de sodiu 0,1%, soluţie tampon (9,5 g acid monocloracetic şi 2 g NaOH se dizolvă în 100 ml apă) şi azotat de toriu 0,001 n.

Reacţia cu alizarinsulfonat de zirconiu. La 5 ml soluţie Lassaigne se adaugă 0,5 ml apă oxigenată şi se încălzeşte (pentru a oxida PH_3 şi H_2S). După răcire, se acidulează cu acid clorhidric şi se picură reactivul. În prezenţa fluorului, soluţia se colorează în galben, datorită formării fluorurei de zirconiu. După consumarea zirconiului, culoarea virează în roşu. Sensibilitatea: 20 γ fluor.

Reactivi: apă oxigenată; acid clorhidric 2 *n* şi reactiv alizarinsulfonat de zirconiu (la 70 ml apă se adaugă 1,7 g hidroxid de zirco-

niu și 17 ml acid clorhidric, se fierbe, se filtrează și se adaugă apă pînă la un volum de 700 ml; se amestecă cu o soluție obținută din 0,42 g alizarinsulfonat de sodiu în 50 ml apă și după amestecarea celor două soluții se completează cu apă pînă la 1 000 ml).

Identificarea clorului. Fibrele policlorvinilice și policlorvinilidenice conțin cantități variabile de clor. Pentru identificarea clorului se utilizează reacția cu azotat de argint sau proba Beilstein.

Pentru reacția cu azotat de argint, în soluția Lassaigne acidulată cu acid azotic diluat se adaugă cîteva picături de azotat de argint. Precipită clorură de argint albă. În prezența azotului și sulfului, soluția acidulată se fierbe 2—3 minute (hidrogenul sulfurat se oxidează la acid sulfuric) și se precipită cu azotat de argint în soluția încă fierbinte (sulfatul de argint este relativ solubil în apă fierbinte).

Reactivi: azotat de argint 10% și acid azotic 10%.

În proba Beilstein, se fixează o sîrmă de cupru cu un capăt într-un dop de plută, iar celălalt capăt se bate în formă de spatulă. Acest capăt al sîrmei se încălzește în flacăra albastră a becului de gaz, pînă cînd flacăra nu se mai colorează. Cuprul se oxidează la oxid de cupru. După răcire, se așază pe partea lățită a sîrmei de cupru o cantitate mică din fibra de analizat. Se încălzește întîi la marginea flăcării pînă la aprinderea materialului fibros, apoi se introduce în flacăra neluminoasă. În prezența clorului se formează clorura de cupru volatilă, care colorează flacăra în verde. Proba Beilstein este rapidă, dar nu totdeauna edificatoare. Coloratia este dată și de unele din substanțele care nu conțin halogeni ca d.e., derivați ai piridinoxi-chinolinei.

Identificarea cianului. Fibrele poliacrilnitrilice și policianvinilidice conțin cian, care poate fi identificat prin metoda J. Moir, metoda cu difenilamină și prin decolorare cu hîrtie indicatoare iod-amidonate sau cu sulfură de cupru.

Metoda J. Moir constă în distilarea uscată a fibrelor poliacrilnitrilice pentru a se elibera acidul cianhidric, care transformă benzidina în albastru de benzidină, prin mărirea potențialului de oxidare al sărurilor de cupru Cu^{--} și captarea cuprului Cu^{--} cu ajutorul cianurilor.

Se introduce o probă mică de fibră într-o eprubetă din sticlă greu fuzibilă, iar gura eprubetei se acoperă cu o hîrtie de filtru pe care se toarnă cîteva picături dintr-o soluție de acetat de cupru

Scanned with OKEN Scanner

3,7% și cîteva picături de acetat de benzidină p.a. Prin încălzire, eprubeta degajă acid cianhidric, care colorează în albastru hîrtia, prin formarea albastrului de benzidină.

Reactivi: acetat de cupru p.a. 3,7% și acetat de benzidină p.a.

Metoda cu difenilamină constă în tratarea fibrelor cu acid sulfuric pentru degajarea HCN care, cu sărurile de cupru bivalente formează cianura respectivă. În același timp, difeniamina este oxidată, formînd un colorant albastru. Se introduce fibra într-o eprubetă cu 1 ml apă distilată și cu 2 ml din soluția *A*, preparată cum se arată mai departe. În cazul prezenței ionului de cian se formează o coloraţie albastru intens.

Soluţie *A*: 8 ml de soluție saturată de sulfat de cupru și 0,2 g difenil-amină, se dizolvă în 400 ml acid sulfuric concentrat.

Identificarea cianului prin decolorarea hîrtiei iod-amidonate. Acidul cianhidric, formează cu iodul cianură de iod incoloră: $HCN+I_2=HI+CNI$.

Se introduc cîteva fibre de examinat într-o eprubetă care este acoperită cu o hîrtie de filtru impregnată cu o soluţie diluată de iod. Pe hîrtia de filtru se mai depun încă 1—2 picături de soluție amidon. Prin încălzire (distilare uscată) se formează cantităţi mici de acid cianhidric, care distrug culoarea albastră a hîrtiei de filtru.

Reactivi: soluţie de iod 1% și soluţie de amidon 1%.

Identificarea cianului cu sulfură de cupru. Sulfura de cupru este solubilă în cianură, formînd un complex de cianură de cupru și potasiu.

Într-o eprubetă se distilă uscat cîteva fibre. Înainte de încălzire, se acoperă cu o hîrtie de filtru impregnată cu o soluţie de sulfat de cupru și pe hîrtia de filtru se toarnă cîteva picături de sulfură de sodiu sau potasiu. Vaporii de acid cianhidric, care se degajă, decolorează hîrtia de filtru brună.

Reactivi: sulfat de cupru 5% și sulfură de potasiu 3%.

Identificarea tiocianului. Prin piroliza fibrelor poliacrilnitrilice, se eliberează acidul tiocianic care cu sărurile ferice dă sulfocianură ferică de culoare roșie-sînge.

$$3SCNH+FeCl_3=Fe(SCN)_3+3HCl.$$

Scanned with OKEN Scanner

Într-o eprubetă se introduc cîteva fibre de analizat cu cîteva centigrame de sulf. Gura eprubetei se acoperă cu o rondelă de hîrtie de filtru, umezită cu o soluţie acidă de clorură ferică. Se recomandă încălzirea eprubetei la partea superioară pentru a evita sublimarea. Se încălzeşte apoi eprubeta la flacără mică. Formarea unei pete roşie-închis pe hîrtia galbenă de filtru indică prezenţa acidului tiocianic, deci a fibrelor poliacrilnitrilice.

2.3. Proba de solubilizare

Proba de solubilizare constituie una dintre cele mai simple şi rapide metode de identificare şi diferenţiere a fibrelor textile, care se bazează pe proprietatea lor de a se dizolva selectiv în acizi, alcalii şi în solvenţi organici. Pe cînd la materialele din fibre naturale şi formate din polimeri naturali identificarea se poate face aproape în toate cazurile prin examinarea la microscop, la fibrele din polimeri sintetici această metodă nu mai permite diferenţiere. În aceste cazuri, numai prin proba de solubilizare se poate stabili natura fibrelor. Aceste metode, dacă sînt aplicate sistematic, permit separarea chiar a amestecurilor complexe. Trebuie să se ţină seama însă că pot apare unele rezultate contradictorii în privinţa solubilităţii determinată printr-o metodă dată. Aceste diferenţe se pot explica prin modificările ce intervin în fabricarea fibrelor sintetice fie în parametrii tehnologici, fie în schimbarea monomerilor, în special la fibrele obţinute prin copolimerizare, în variaţia gradului de polimerizare, a cristalinităţii, a titlului fibrelor, a conţinutului de clor la fibrele policlorvinilice, a conţinutului de grupe acetil la fibrele pe bază de acetat de celuloză.

În vederea identificării fibrelor prin proba de solubilizare este necesar ca să se îndepărteze de pe fibre substanţele însoţitoare naturale şi cele folosite în decursul procesului de prelucrare. În cazul examinării ţesăturilor se identifică fibrele din bătătură, separat de cele din urzeală.

Firele răsucite sau dublate se desfac în prealabil în fire simple. O mostră din fibrele respective se tratează cu cca 5 ml din reactivul specific şi se observă comportarea imediată a fibrei după 10 minute, 20 minute şi 60 minute mai întîi la temperatura camerei şi apoi la fierbere. Se poate cerceta şi microscopic modul de acţionare asupra fibrei. Proba de analizat încălzită cu dizolvant al cărui punct de fierbere este foarte scăzut, modifică timpul de fierbere la experimentarea în eprubetă atîta timp cît vaporii care se degajă ajung

Scanned with OKEN Scanner

în partea rece a eprubetei (se fierbe pînă cînd nu se mai condensează). La dizolvanţii cu punct de fierbere ridicat, se fierbe 5 minute.

În completarea probei de solubilitate la temperatura camerei cît şi la temperatura de fierbere se adaugă un diluant şi anume, apă la cei miscibili cu apa, iar în rest alcool metilic. Fibre insolubile, care nu se pot recunoaşte, interpretate greşit ca insolubile, devin acum solubile. Substanţa fibroasă solubilizată cade sub forma unui rezidiu voluminos.

De multe ori, la stabilirea solubilităţii fibrei se produc greşeli, în special cînd fibra şi solventul au indici de refracţie apropiaţi. În astfel de cazuri se utilizează un exces de solvent pentru a înlesni vizibilitatea fibrei. Cînd există suficient material, este bine să se ia pentru fiecare probă de dizolvare o porţiune nouă.

Pentru deplina interpretare a schemei metodologice de identificare calitativă a unui amestec de fibre necunoscute, se arată mai întîi felul în care se comportă diferitele fibre textile faţă de agenţii chimici mai des utilizaţi.

Fibrele celulozice naturale (bumbac, in, cînepă) se dizolvă în acid sulfuric concentrat, atît la cald cît şi la rece, iar acidul azotic concentrat, după un timp mai îndelungat, descompune complet aceste fibre. În soluţii alcaline şi în solvenţi organici nu se dizolvă, dar se dizolvă în soluţie cuproamoniacală.

Fibrele celulozice regenerate (viscoză, cupro) se dizolvă în acizi anorganici concentraţi, în soluţii alcaline concentrate, în zincat de sodiu şi în soluţie cuproamoniacală; nu se dizolvă în solvenţi organici.

Lîna se dizolvă în acid sulfuric la cald şi la rece, se descompune cu acid azotic concentrat la cald, se dizolvă în hidroxid de potasiu 40% la cald şi la rece şi în hidroxid de sodiu.

Fibrele diacetilcelulozice se dizolvă în acid sulfuric, în acid clorhidric şi acid azotic concentrat, la cald şi la rece în soluţie de KOH 40% se colorează, se dizolvă în acid acetic glacial şi în acid formic 100%, în acetonă, dioxan şi dimetilformamidă, în fenol 80%, în ciclohexan la cald, în sesolvan NK (γ-butirolactonă).

Triacetatul de celuloză se dizolvă în acid sulfuric şi acid azotic concentrat la cald sau la rece, iar în acid clorhidric la cald, se colorează în KOH 40%; se dizolvă în acid acetic şi acid formic la cald, iar în acetonă se umflă numai după un tratament îndelungat; se dizolvă uşor în clorură de metilen şi cloroform, iar în ceilalţi solvenţi organici (dioxan, dimetilformamidă, hidrat de etilendiamină şi ciclohexan) se dizolvă greu şi numai la cald.

Scanned with OKEN Scanner

Fibrele poliamidice 6.6 (nailon) se dizolvă în acizi anorganici concentraţi şi în acid clorhidric 6 *n*, în acid acetic 60% la cald şi în acid formic 85% la cald şi la rece, în fenol la rece şi cald, în sesolvan NK la cald.

Fibrele poliamidice 6 (capron, relon, perlon, silon etc.) se comportă identic ca cele de mai sus, cu singura deosebire că se dizolvă în dimetilformamidă prin încălzire. De asemenea, se dizolvă în acid clorhidric 4,2 *n*.

Fibrele poliamidice 11 (rilsan), spre deosebire de celelalte fibre poliamidice nu se dizolvă în acid clorhidric concentrat (la cald se umflă şi îşi pierd structura fibroasă), în acid azotic la rece, în acid acetic şi acid formic la rece; se dizolvă (spre deosebire de primele două clase) în diclorbenzen şi în ciclohexan.

Fibrele poliesterice nu se dizolvă în acid clorhidric şi acid azotic (la cald, în acid azotic îşi pierd, după un tratament îndelungat, structura fibroasă); se dizolvă în diclorbenzen, la cald şi în dimetilformamidă, fenol şi sesolvan NK.

Fibrele policlorvinilice (rhovyl, fibrovil, termovil) se dizolvă la cald în acid sulfuric concentrat şi în dimetilformamidă la cald; după tratament îndelungat se descompun în benzen, toluen, xilen (la cald) şi se dizolvă în monoclorbenzen, diclorbenzen, dimetilformamidă (la cald) şi în sesolvan NK, la cald şi la rece.

Fibrele policlorvinilice perclorurate (PeCe — clorin etc.) se dizolvă în acid sulfuric, la cald, iar în acid azotic, la cald, îşi pierd structura fibroasă. Se dizolvă în acetonă şi clorură de metilen, toluen, xilen, benzen, cloroform, monoclorbenzen, diclorbenzen şi sesolvan.

Fibrele din clorură de poliviniliden se dizolvă în acid sulfuric, concentrat, benzen, toluen, xilen, mono- şi diclor benzen, dioxan, dimetilformamidă, la cald.

Fibre poliacrilnitrilice (melană, dolan, dralon, orlon, P.A.N., redon) se dizolvă în acid sulfuric şi acid azotic concentrat, la cald şi la rece şi se colorează prin tratare în hidroxid de potasiu 40%; se dizolvă numai în dimetilformamidă şi sesolvan, la cald, iar prin tratare îndelungată cu fenol 80% se umflă şi îşi pierd structura fibroasă.

Copolimerii nitrilului acrilic cu alţi monomeri de tipul acrilan şi zefran se comportă identic faţă de solvenţi ca şi fibrele poliacrilnitrilice 100%; fibrele copolimerice *X*-51 se dizolvă în acid sulfuric şi acid azotic concentrat, numai la cald, iar prin tratare îndelungată cu hidroxid de potasiu se colorează şi se descompun. Tot fibrele *X*-51 se dizolvă în dimetilformamidă, iar faţă de fenol şi sesolvan se comportă identic ca şi fibrele poliacrilnitrilice pure; fi-

Scanned with OKEN Scanner

brele copolimerice vynel se dizolvă în acid sulfuric la cald, în acetonă, dimetilformamidă (la cald și la rece) în fenol 80%, în ciclohexanol la cald și în sesolvan, la cald și la rece.

Fibrele polivinilcianamidice (darvan) se dizolvă în acidul sulfuric concentrat, în acidul azotic concentrat (la cald și la rece), în dimetilformamidă (la cald și la rece), în hidrat de diaminetilenă și în fenol (la cald), în ciclohexan (la cald) și în sesolvan *NK*, la cald și la rece.

Fibrele polialcoolvinilice (vinilon, kuralon etc.) se dizolvă în acizi minerali (sulfuric, clorhidric și azotic), la cald și la rece și în acid formic 98%; nu se dizolvă în ceilalți solvenți organici, în afară de sesolvan NK, la cald.

Fibrele polietenice nu se dizolvă în acizi minerali; se dizolvă în tetraclorură de carbon, benzen, toluen, xilen și diclorbenzen, dioxan, la cald. Fibrele politetrafluoretenă nu se dizolvă în nici un solvent.

2.4. Tabele de solubilitate-tip de diferențiere a fibrelor textile

Identificarea fibrelor textile constituie azi o problemă foarte complexă din cauza numărului mare de fibre și care sînt în continuă creștere. Numărul mare de fibre existente impune ordonarea lor în tabele de solubilități, constituirea de tabele de solubilități-tip de diferențiere. Identificarea fibrelor după scheme de separare calitativă, dă rezultate bune în multe experimentări, deoarece se bazează pe una dintre cele mai bune metode de identificare calitativă a fibrelor (solubilitatea). Metoda folosește solvenți care dau rezultate clare (dizolvă fibra, sau nu dizolvă), neinflamabili. Ea are valabilitate și la materialele textile vopsite și nu cuprinde proba de ardere sau distilare uscată deoarece aceste metode nu dau rezultate clare la țesăturile din amestec.

Determinările, prin încercări de dizolvare, se efectuează succesiv, în eprubetă, conform schemei din tabelul de solubilitate 10 și indicațiilor date mai înainte, întrebuințînd la fiecare din ele cantități noi de fibre. În tabelul 10 este notată cu (—) indicație că nu se observă o transformare macroscopică vizibilă a probelor și prin (+) indicație că se constată o solubilitate completă, termen de acționare 15 minute.

Complet dizolvată se consideră și proba care, la răcire, precipită sub formă de gel. Pentru cazurile cînd, în timpul observației

Scanned with OKEN Scanner

se constată că fibrele sînt casante și se descompun în bucăți mici, în tabel s-a notat cu *Z*, în cazurile cînd fibrele se întăresc la care se mai poate observa structura fibrei sau devin bile mici de topitură, s-a însemnat cu *K*, iar cînd fibrele suferă o transformare vizibilă s-a însemnat cu *Q*. În cazul colorării fibrelor în timpul probei de solubilizare s-a însemnat *F*, iar cînd descompunerea apare mai tîrziu după ce soluția a fost agitată și se tulbură s-a însemnat cu (*).

Tabelele de solubilități prezentate oferă baza pentru alegerea dizolvanților la identificarea fibrelor.

Reacțiile tip ale fibrelor obținute prin procedee chimice pot fi utilizate cu succes la stabilirea identității unui anumit fel de fibră, în cazul unui amestec.

Reactivi: acid sulfuric concentrat, acid clorhidric concentrat, acid azotic concentrat, acid fosforic concentrat, acid clorhidric 6 N, hidroxid de potasiu 40%, hidroxid de potasiu 5%, carbonat de sodiu 10%, acid acetic concentrat, acid formic 98%, tetraclorură de carbon, cloroform, clorură de metilen, clorură de etilen, tetraclorură de etilen, tricloretilenă, tetracloretan, acetonă, metiletilcetonă, anhidridă acetică, amilacetat, amilalcool, benzen, toluen, xilen, alcool benzilic, monoclor benzen, *o*-diclorbenzen, *o*-clorfenol, *m*-crezol, fenol 80%, nitrobenzen, ciclohexanonă, dioxan, tetrahidrofuran, γ-butirolactonă, etilendiamin hidrat, dimetilformamidă, anilină, piridină, morfolină.

În tabelul 11 este dată ordinea desfășurării examinării fibrelor obținute prin procedee chimice.

La fibrele obținute prin procedee chimice s-a impus o nouă ordonare a grupelor de solubilitate prezentate în tabelul 12 și anume:

Grupa I cuprinde fibrele solubile în kuoxam și anume: fibrele celulozice regenerate cupro și viscoză. Între ele aceste două fibre se deosebesc cu ajutorul secțiunilor transversale examinate la microscop.

Grupa II, *a* și II, *b* cuprinde fibrele solubile în acid acetic glacial la temperatura obișnuită și la fierbere dar insolubile în kuoxam: fibrele pe bază de acetat secundar și triacetat. Diferențierea între ele se face cu ajutorul clorurii de metilen care dizolvă triacetatul, sau pe cale microscopică prin încorporare într-un amestec de clorură de zinc și acid formic care dizolvă acetatul secundar în cca 2 minute în timp ce triacetatul se umflă numai.

Grupa III cuprinde fibrele solubile în acid clorhidric 6 N (insolubile în kuoxam și acid acetic glacial) și anume poliamidele 6 și 6.6, fibrele polivinilalcoolice și polivinilacetalice. Diferențierea în-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11

Reacţii tip ale fibrelor textile obţinute prin procedee chimice

Fibra		Reacţii tip		
Fibre celulozice regenerate, viscoză, cupro		Solubile în HCl concentrat la fierbere. Insolubile în acid formic concentrat la fierbere. Insolubile în hidroxid de potasiu 40% la fierbere		Solubilizarea se execută în eprubetă
		Prezintă ondulaţii sau se descompune în Kuoxam		Se observă la microscop
Fibre acetilcelulozice	Fibre $2^1/_2$ acetilceluloză Fibre triacetilceluloză	Solubile la rece în acid acetic glacial	Insolubile în clorură de metilen la rece, fibrele devin moi ca mătasea	Solubile în clorură de zinc+acid formic — Diferenţiere microscopică
			Solubile în clorură de metilen	În clorură de zinc+acid formic prezintă ondulaţii
	Fibre din viscoză acetilată — Tohalon	Insolubile în acid acetic glacial Solubile în Kuoxam şi la fierbere în hidroxid de potasiu 5%		
Fibre din alginat		Solubile în carbonat de sodiu 10% la fierbere Arde lăsînd un schelet de cenuşă		
Fibre din albumină regenerată		Insolubile în acid sulfuric la rece. Insolubile în tetracloretan la rece. Solubile în hidroxid de potasiu 40% la fierbere		
Fibre poliamidice	Poliamide 6 ex: Perlon, Grilon	Solubile în m-crezol la rece	Solubile în acid clorhidric 6 *N* la rece. La diluarea soluţiei cu apă	Solubile în dimetilformanidă la fierbere

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 11 (continuare)

	Fibra		Reacţii tip	
Fibre poliamidice	Poliamide 6.6 Nylon, Relon	Insolubile în hidrat de etilendiamină la fierbere. Reacţia se execută pentru diferenţierea de Poliuretan normal pur	se formează un reziduu	Insolubile în dimetilformaldehidă la fierberee
	Poliamide 11 Rilsan		Solubile în ciclohexanonă la fierbere timp de 1 minut	Punct de topire 180—185°C
	Poliamide 12 Grilamid			Punct de topire 172—175°C
	Qiana		Insolubile în acid clorhidric 6 *N* la rece. Insolubile în ciclorhexanonă la fierbere	
	Nomex temp. înaltă			
Fibre Poliureice — Urylon		Solubile în acid acetic glacial la fierbere. Insolubile în m-crezol la rece		
Fibre poliesterice	Fibre din acid tereftalic+etilenglicol. Tipuri normale: Diolen, Trevira, Terilen	Solubile în acid sulfuric concentrat la rece, în o-diclorbenzen. Insolubile în m-crezol la rece	Solubile în dimetilformamidă la fierbere timp de 5 minute	Slabă fluidizare în ciclohexanonă la fierbere timp de 1 minut
	Fibre din acid tereftalic+acid izoftalic+etilenglicol: Vycron		Solubile în dimetilformamidă la fierbere. Prin răcirea soluţiei şi diluarea cu apă sau alcool metilic se formează un reziduu	Uşor solubile în ciclohexanonă la fierbere îndelungată
	Fibre copoliesterice — Grilene			
	Fibre din acid tereftalic+1,4 Dimetilciclohexan Kodel, Vestan		Insolubile în dimetilformamidă la fierbere	

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 11 (continuare)

Fibra			Reacţii tip
Fibre policarbonat			Insolubile în acid sulfuric concentrat la rece. Solubile în hidroxid de potasiu 40% la fierbere şi în tetracloretan la rece
Fibre acrilice Melana, Acrilan, Dralon, Dolan, Orlon, Crylon			Insolubile în acid acetic glacial la fierbere. Solubile în acid azotic concentrat la rece. Solubile în dimetilformamidă la fierbere.
Fibre multipolimerizate	Fibre clorură de vinil/acrilonitril Dynel	Solubile în acetonă la fierbere. Insolubile în Dioxan la fierbere	Solubile în tetrahidrofuran la fierbere timp de 1 minut
	Fibre din clorură de vinil/clorură de viniliden/acrilonitril		Insolubile în tetrahidrofuran la fierbere timp de 1 minut
Fibre din clorură de vinil/copolimer din vinilacetat sau clorvinilice/Vinyon, HH, MP — fibră			Solubile în monoclorbenzen la rece. Insolubile în toluen la rece. Diferenţierea dintre cele două copolimerizate prin secţiune transversală. Fibra de clorură de vinil/acrilonitril are secţiune rotundă, iar fibrele clorvinilice au secţiune puternic încolăcită
Fibre clorvinilice Rhovyl, Thermovyl			Solubile în dimetilformamidă la rece, insolubile în monoclorbenzen la rece, solubile în monoclorbenzen la fierbere
Fibre clorvinilice, perclorurate Pe Ce-fibră			Solubile în monoclorbenzen la rece. Solubile în toluen la rece — f. încet.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 11 (continuare)

Fibra	Reacții tip	
Fibre vinilidenice Saran	Insolubile la rece. Solubile în dimetilformamidă la fierbere. Solubile în monoclorbenzen la fierbere. Insolubile în *o*-clorfenol la rece	
Fibre polivinilalcool Vinilal	Solubile în apă la fierbere	
Fibre polivinilalcool Vinilal	Solubile în acid clorhidric 6 *N*, la rece	
Filamente din polietilenă de înaltă presiune	Solubile în tetraclorură de carbon la fierbere	
Fibre polietilenice de joasă presiune	Solubile în monoclorbenzen la fierbere. Insolubile în ciclohexanonă la temperatura de 100°C	Diferențierea se face numai prin punct de topire
Fibre polipropilenice Meraklon		Fibrele polietilenice de joasă presiune au punct de topire 125—135°C. Fibrele polipropilenice au punct de topire 165°C
Fibre politetrafloretilenice	Neschimbate în acid sulfuric concentrat la fierbere	
Fibre din *N*-poliuretan	Insolubile în acid acetic glacial, solubile în *m*-crezol la rece, solubile în hidrat de etilendiamină la fierbere.	
Fibre elastomer Lyera, Vyrene, Dorlastan	Se recunosc după elasticitatea caracteristică	Solubile în dimetilformamidă la fierbere
Cauciuc		Insolubile în dimetilformamidă la fierbere

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12

Ordonarea fibrelor chimice în grupe de solubilitate

Grupa de solubilitate	Dizolvant	Fibre solubile
I	Kuoxam (observație la microscop)	Fibre din celuloză regenerată
II *a*	Acid acetic glacial la rece	2½ acetat Triacetat (fără Tohalon)
II *b*	Acid acetic glacial la fierbere	Poliamide (fără Nomex) Poliuree Poliuretan — normal
III	Acid clorhidric 6 *N* la rece	Fibre Vinilal, Polivinilacetat, poliamide 6 și 6.6
IV	Acid azotic concentrat la rece.	Acrilice, acetat de celuloză — Tohalon, Fibrele elastomer se descompun parțial în acid azotic dar pentru că sînt recunoscute prin elasticitate nu sînt incluse, poliviniliden dinitrilice
V	Acid sulfuric concentrat la rece	Fibre poliesterice, poliamide — Nomex, Multipolimerizate — Verel, Dynel care din cauza nedizolvării complete aparține și grupei VI, poliureice, poliuretanice și fibre pe bază de alginați
VI	Insolubile de la grupele I—V	Fibre din albumină regenerată, Fibre policarbonat; Fibre policlorvinilice. Fibre clorvinilice perclorurate; Fibre vinilidenice; Fibre multipolimerizate (Dynel); Multipolimerizate cu componente de Vinil acetat (Vinyon **HH**). Fibre polietenice de înaltă și joasă presiune; Fibre polipropilenice și politetrafloretilenice (Teflon)

Scanned with OKEN Scanner

tre poliamide și fibrele polivinilalcoolice se face d.e. prin diluarea soluției de acid clorhidric prin care poliamidele se precipită sau pe cale microscopică prin reacții de colorare diferențiată.

Fibrele poliamidice se diferențiază între ele prin încercarea dizolvării în dimetilformamidă la fierbere în care poliamida 6 se dizolvă iar poliamida 6.6 nu se dizolvă. Se poate folosi de asemenea și reacția „frotté".

Poliamida 11 și 12 sînt solubile în ciclohexanonă la fierbere. O diferențiere se face numai prin punctul de topire. Poliamida 11 are punct de topire 180—185°C iar poliamida 12,172—175°C.

Grupa IV cuprinde fibrele solubile în acid azotic concentrat la temperatura camerei (insolubile în solvenții anteriori) și anume: fibrele poliacrilnitrilice, fibrele japoneze Tohalon obținute prin acetilarea viscozei și fibrele Darvan (poliviniliden dinitrilice).

Grupa V cuprinde fibrele solubile în acid sulfuric concentrat la temperatura obișnuită (insolubile în solvenții anteriori) și anume fibrele poliesterice, poliuritice, poliuretanice, elastomere și fibrele pe bază de alginați.

Grupa VI cuprinde fibrele insolubile în acid sulfuric concentrat la temperatura obișnuită și anume fibrele policlorvinilice, policlorvinilice clorurate suplimentar, poliolefinice, polipropilenice, politetrafluoretilenice (Teflon), albuminoide. În cadrul grupelor de dizolvare diferențierea se face pe cale microscopică cu testuri de colorare diferențiată.

Fibrele poliamidice se mai pot diferenția prin măsurarea duratei necesare de dizolvare a diferitelor tipuri de poliamide în alcooli polivalenți (etilenglicol sau propilenglicol). Pe această cale se pot identifica poliamidele 6, 6.6, 11, 8, 6.10.

Fibrele acrilice pot fi clasificate în grupe pe baza vitezei diferențiate de dizolvare în dimetilformamidă la o temperatură dată. Temperatura la care diferitele tipuri de fibre acrilice se pot dizolva în 3 minute sînt d.e.: 20°C pentru Creslan *B*, 40°C pentru Acrilan, 35°C pentru Courtelle, Dralon, Orlon 42,70°C pentru Orlon 21 și 80°C pentru Zefran.

Pentru identificarea fibrelor celulozice native, regenerate și proteinice se stabilește în paralel dacă fibrele sînt sau nu solubile în sesolvan *NK* sau în *o*-diclorbenzen la fierbere. În caz afirmativ sînt prezente fibre sintetice sau acetat de celuloză, în caz de nedizolvare în ambii solvenți menționați poate fi vorba pe lîngă fibrele celulozice și proteinice de fibre Teflon și Kuralon. Mai departe se încearcă dacă fibrele sînt solubile în hidroxid de potasiu 5%. În acest reactiv sînt insolubile fibrele celulozice, care sînt separate apoi prin probe coloristice cu iod-clorură de zinc și Neocarmin W; fibrele Te-

Scanned with OKEN Scanner

flon și Kuralon insolubile în hidroxid de potasiu dau cu iod — clorura de zinc o coloraţie albastră care dispare după aceea. Fibrele solubile în hidroxid de potasiu 5% la fierbere sînt cele proteinice care sînt apoi separate prin probe de solubilizare în acid clorhidric, în care se dizolvă mătasea, fibrele insolubile fiind lîna și fibrele proteinice regenerate care pot fi separate prin probe de colorare cu soluţii de acetat de plumb sau ninhidrină.

2.5. Metode coloristice

Identificarea materialelor fibroase după proprietăţile tinctoriale se bazează pe comportarea diferită a acestora faţă de soluţiile apoase de colorant sau de amestecuri de coloranţi. Comportarea faţă de coloranţi a materialelor fibroase este în funcţie de compoziţia lor. Aceste probe pot fi efectuate numai pe fibre albe, nevopsite și servesc mai ales la identificarea materiilor prime, în diferite faze de fabricaţie sau în cazul amestecurilor de fibre utilizate, în filatură. La fibrele vopsite, astfel de probe se pot face numai dacă fibrele sînt în prealabil decolorate. Coloranţii folosiţi pentru probele tinctoriale sînt: Neocarmin W, Neocarmin MS și Carminazurol.

2.5.1. Metoda cu Neocarmin *W*.

Proba de material fibros, degresată cu alcool etilic, se tratează cu soluţie apoasă de Neocarmin *W* timp de 3—5 minute la rece, apoi se spală cu apă rece. Dacă apa de spălare nu rămîne clară, i se adaugă cîteva picături de amoniac și se spală din nou cu apă rece. Neocarmin *W* colorează în nuanţe albastre murdar materialele fibroase celulozice naturale. Fibrele celulozice puternic lignificate (capoc și iută) se colorează în galben murdar. În nuanţe diferite de galben se colorează lîna, mătasea degomată, fibrele obţinute prin procedee chimice din proteine, fibrele acetat 2 1/2 și triacetat, fibrele poliamidice tip 6 și tip 66. Fibrele cupro se colorează în albastru, iar viscoza se colorează în roz. În verde albastru se colorează și mătasea nedegomată. Fibrele polivinilalcoolice se colorează în verde albăstrui, iar copolimerul *X*-51 și mătasea Tusah, în nuanţe de verde olive.

Reactivi: Neocarmin *W* și soluţie de amoniac 25% (d=0,910).

Scanned with OKEN Scanner

Identificarea fibrelor pe baza proprietăţilor tinctoriale

Fibre	Neocarmin W	Neocarmin M.S.	Carmin Azurol	Fibre	Neocarmin W	Neocarmin M.S.	Neocarmin Azurol
Bumbac				Tusah			
Capoc				Fibre Fibrolan			
Cînepă				Nailon			
In				Perlon			
Ramie				Rilsan			
Iută				Poliesterice	—		
Cupro				Polietilenice	—		—
Celofibră cupro-amoniacală				Fibre policlorvinilice	—		
Viscoza				Fibre PVC PeCe	—		
Celofibră, viscoză				Policlorvinilidenice	—		
Celofibră viscoză Floxan				Fibre poliacrilnitrilice			
Acetat $2^1/_2$			—	Policianvinilidenice-Darlon			
Triacetat				Polivinilice alcool			
Alginat				Copolimer Dynel			
Lînă				Copolimer Verel			
Mătase brută				Copolimer X-51			
Mătase degomată				Copolimer Zefran			

Scanned with OKEN Scanner

2.5.2. Metoda cu Neocarmin MS

Fibrele se tratează cu soluţie de colorant timp de 3—5 minute şi se spală cu apă la temperatura de 50—60°C, timp de cca 5 minute (pînă ce apa de spălare rămîne incoloră). Culoarea apare mai diferenţiată la fibrele celulozice. La iută şi capoc se obţin nuanţe de roşu cu nuanţe de albăstrui, la lînă grena, la fibrele obţinute din polimeri proteici roşu-purpuriu. Aceşti coloranţi produc nuanţe diferenţiate, îndeosebi la fibrele din polimeri sintetici. Fibrele policlorvinilidenice, saran şi polietenice, Courlene, se colorează puternic roz; fibrele darvan şi dynel se colorează în roz-slab; fibrele poliacrilnitrilice se colorează în galben-verzui; fibrele poliamidice în roşu-portocaliu intens (rilsanul portocaliu-gălbui). Fibrele acetat 2,1/2 şi triacetat se colorează în galben, iar fibrele poliesterice sînt murdărite cu un roz slab; diferenţiate sînt culorile la copolimerii zefran şi X-51: zefranul se colorează în maron-roşcat, iar X-51 în violet.

Reactivi: Neocarmin *MS*.

2.5.3. Metoda cu Carminazurol

Se îndepărtează de pe materialul fibros însoţitorii naturali şi cei proveniţi din procesul tehnologic, apoi proba se introduce în soluţia de Carminazurol timp de 15 minute, la temperatura de 80—90°C, pe baia de apă. Se spală mostra de analizat cu apă. Materialele fibroase celulozice se colorează în roşu-închis, (iuta şi capocul în nuanţe de la albastru-deschis la albastru-închis). Lîna, mătasea, fibrele poliamidice 6 şi 6.6 şi fibrele obţinute din proteine se colorează în nuanţe de albastru. Rislanul este numai puţin murdărit. Fibrele acetat 2,1/2 nu se colorează, însă triacetatul se colorează în auriu, ca şi fibrele poliacrilnitrilice şi policianvinilidenice. În verde-pal se colorează Dynel şi Verel. Ca şi la Neocarmin *MS*, diferenţiat colorat sînt copolimerii X-51 (albastru-închis) şi zefranul (purpuriu-puternic).

Reactivi: Carminazurol.

În tabelul 13 se dau coloraţiile obţinute prin tratarea diferitelor materiale fibroase cu Neocarmin *W*, Neocarmin *MS* şi Carminazurol (Kühnel). Se observă totuşi că la unele fibre nu reiese clar diferenţele de nuanţă. Identificarea devine mai certă cînd se vopseşte cu cei trei coloranţi cîte o probă, comparîndu-se vopsirile obţinute. Aceste metode permit identificarea ulterioară a anumitelor cazuri

Scanned with OKEN Scanner

de amestecuri de fibre în țesături, prin examinarea la microscop. Astfel se pot determina fibrele componente și chiar numărul lor. Se pot utiliza și mostre vopsite de țesături cu coloranți amintiți, pentru o comparație mult mai exactă decît tabelul de culori. De aceea, este bine să se întocmească cartele de culori cu fibrele utilizate în industria textilă și vopsite cu Neocarmin *W*, Neocarmin *MS* și Carminazurol.

Dacă mostrele care se examinează sînt vopsite în nuanțe deschise, probele se vopsesc cu soluții de examinare. În cazul cînd sînt vopsite în nuanțe închise, se decolorează. Decolorarea materialelor fibroase celulozice proteice se va face conform indicațiilor date mai jos. Nu este recomandabilă decolorarea materialelor textile din fibrele sintetice care vor trebui identificate la microscop și prin metode chimice.

Extragerea coloranților de pe materialele fibroase celulozice. Probele se introduc într-o baie care conține 6 g hidrosulfat de sodiu la 1 000 ml apă și 3—5 ml NaOH (1,34 g dizolvate în 1 000 ml apă) la temperatura de 80°C. La fibrele celulozice regenerate NaOH se înlocuiește cu 5—8 ml soluție de hidroxid de amoniu 0,89‰. Dacă nu se obține o decolorare completă, se aplică o decolorare cu hipoclorit de sodiu care conține 2 g/l clor activ. Clorul rezidual se îndepărtează introducînd materialul fibros într-o baie anticlor, care conține 50 g tiosulfat de sodiu la 1 000 ml apă.

Reactivi: hidrosulfit de sodiu purificat, hidroxid de sodiu purificat 32% (d=1,34), amoniac 33%, d=0,885, hipoclorit de sodiu cu 2 g/l clor activ și tiosulfat de sodiu purificat.

Extragerea coloranților de pe materialele fibroase proteice. Fibrele se tratează la temperatura de 70°C într-o baie ce conține 1—2 g hidrosulfit de sodiu la litru flotă.

Reactivi: hidrosulfit de sodiu.

Extragerea coloranților la fibrele acetat. Materialul fibros se tratează cu un amestec de părți egale din alcool etilic și benzen, pînă la îndepărtarea colorantului.

Reactivi: alcool etilic purificat și benzen.

Scanned with OKEN Scanner

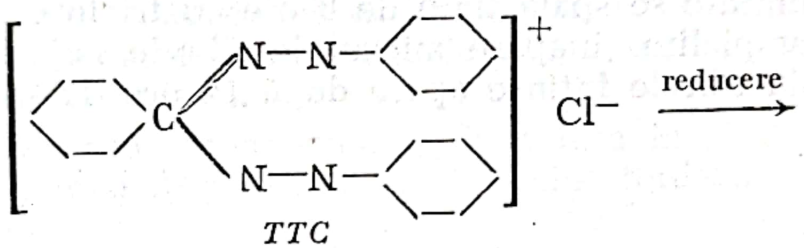
2.5.4. Reacții de culoare pentru diferențierea structurii pieliță-miez

Fibrele celulozice. Metodele clasice de colorare diferențiată a structurii pieliță-miez la fibrele celulozice se bazează pe viteza diferită de sorbție respectiv de desorbție a unui colorant, ca d.e. albastru Victoria.

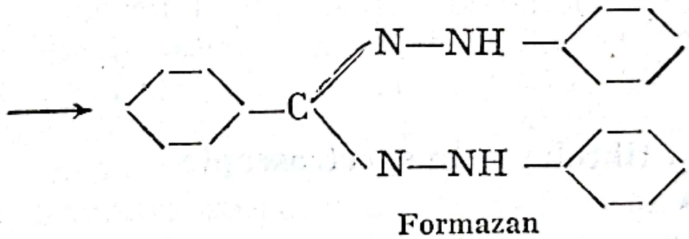
O metodă mai nouă folosește colorantul negru procion *HG.S* care reacționează cu celuloza în mediu alcalin.

O altă metodă se bazează pe acțiunea reducătoare a celulozei asupra sărurilor de argint; în acest caz intervenind forțe de adsorbție, diferențierea pieliță-miez apărînd după developare.

O metodă nouă constă în folosirea clorurei de trifenil-tetrazolin *(TTC)*. Diferențierea apare în urma formării unui colorant rezultat din reacția *TTC*-ului cu grupele carbonilice reducătoare ale celulozei:



TTC



Formazan

În urma formării colorantului Formazan pieliță apare colorată în galben iar miezul în roșu, fenomenul neavînd deocamdată explicația teoretică. Cu această metodă se pot deosebi și incrustele reducătoare de cele nereducătoare putîndu-se reține diferențierea și prin fotografie în culori.

Efectuarea practică a noii metode cuprinde 4 operații:

— hidroliza fibrei cu acid clorhidric N/10;

— vopsirea cu *TTC;* reactivul se compune din părți egale dintr-o soluție apoasă de *TTC* 0,2% și hidroxid de potasiu 0,5%, amestecarea făcîndu-se înainte de folosire;

— încorporarea fibrei în plexiglas (ester butilmetacrilic);

— obținerea secțiunii transversale, cercetarea microscopică și microfotografierea;

Scanned with OKEN Scanner

Fibre poliamidice. Diferențierea structurii pieliță-miez se poate face cu ajutorul colorantului Lanasyn-grau *BL* care în cazul fibrelor neîntinse colorează numai pielița, dacă vopsirea durează 1 minut. În aceleași condiții secțiunile fibrelor întinse (etirate) rămîn practic nevopsite. Dacă vopsirea durează 5 minute atunci este vopsită întreaga secțiune a fibrelor neîntinse și numai pielița fibrelor întinse rămîne nevopsită.

Prin vopsirea timp de 30 minute și spălarea ulterioară cu alcool în diferite condiții se poate obține vopsirea miezului la ambele tipuri de fibre.

Fibrele poliesterice. Diferențierea pieliță-miez se face cu colorantul Cibacetdunkelblau *R.B.* La vopsiri timp de 3 minute se vopsește numai pielița fibrelor neîntinse, neobservîndu-se diferența la cele întinse. La vopsiri timp de 30 minute se pune în evidență pielița la fibrele întinse după spălarea cu alcool. Dacă după vopsirea timp de 30 minute se spală timp de 8 ore cu tricloretan se decolorează selectiv pielița și apare miezul la fibrele neîntinse. Această diferențiere la fibrele întinse apare după 10 ore de spălare cu tricloretan.

3. Metode fizice

3.1. Identificarea fibrelor prin spectroscopie în infraroșu

Identificarea fibrelor sau a amestecurilor de fibre poate fi ușor făcută, în multe cazuri, pe baza caracteristicilor de absorbție în spectrul infraroșu. Dacă într-un amestec se găsesc fibre cu grupe funcționale identice, identificarea pe această cale devine mai dificilă și trebuie folosită eventual împreună cu cercetarea microscopică uzuală. Cu unele excepții cînd examinarea în infraroșu se face asupra soluțiilor de fibre, în majoritatea cazurilor se analizează substanțele solide. Deoarece metoda înfășurării fibrelor în monostrat pe un cadru este laborioasă și dă rezultate mediocre din cauza difuziunii luminii, tehnica cercetării fibrelor în infraroșu se face fie prin prepararea prealabilă de filme sau de discuri cu bromură de potasiu.

Posibilitățile de identificare se bazează pe faptul că spectrul infraroșu reflectă vibrațiile anumitor grupări atomice la frecvențe

Scanned with OKEN Scanner

determinate. Astfel grupele O—H, N—H, C≡N, C=O prezintă benzi de absorbție în domenii de frecvență relativ limitate. În plus, influența restului moleculei se reflectă prin deplasarea benzilor în interiorul fiecărui domeniu de frecvență. De exemplu, grupa carbonil absoarbe puternic în regiunea 1600—1850 cm^{-1} și poziția benzii corespunzătoare în această regiune este diferită după natura funcției carbonil: cetonă, ester, anhidridă, amidă. În acest fel, se explică posibilitatea distrugerii fibrelor de constituție chimică diferita și chiar aceea a precizări acestei constituții cînd ea nu este exact cunoscută.

Tehnica de lucru. Fibrele se prepară în prealabil sub formă de filme sau de discuri de bromură de potasiu. Filmele se prepară prin presare la cald sau prin evaporarea soluției într-un solvent apropiat pe un suport de sticlă. Se utilizează acid formic sau metacrezol pentru poliamide și dimetilformamidă pentru poliacrilnitril, acetonă pentru acetat de celuloză. Dar în unele cazuri formarea de filme sau recuperarea sa sînt dificile și nu se dispune întotdeauna de un solvent convenabil.

Metoda prezintă inconvenientul de a lăsa în film cantități mai mari sau mai mici de solvenți care nu sînt totdeauna ușor de eliminat.

Metoda discurilor cu bromură de potasiu este cea mai utilizată. Pentru aceasta fibrele aduse într-o stare de diviziune convenabilă care să permită măsurări într-o zonă de 5—15—20 μ este amestecat intim cu bromură de potasiu pulverizată și uscată la temperatura de 130—140°C, amestecul astfel calculat încît la 2 mg de substanță să avem 300 mg bromură de potasiu care se face comod într-o moară cu bile care lucrează prin vibrație. Acest amestec este apoi transferat într-o matrice unde este presat sub vid și final recuperat sub forma unui disc de 13 mm diametru și 1 mm grosime. Un suport special de formă conică permite plasarea acestui disc pe traiectul fascicolului infraroșu. Avînd în vedere că indicele de refracție al fibrelor textile este apropiat de cel al bromurei de potasiu este suficient să se taie fibrele în bucățele de fracțiuni de milimetri. Pentru obținerea spectrelor caracteristice fibrelor este necesar să se dispună de spectrofotometru care să permită producerea radiațiilor și măsurarea energiei lor. Proba de cercetat este introdusă între sursa și monocromatorul spectrofotometrului.

Studiul fibrelor a fost ușurat cînd constructorii au pus la punct un dispozitiv de microscopie care permite concentrarea fascicolelor infraroșii pe o plajă de dimensiuni foarte reduse.

Scanned with OKEN Scanner

Cel mai utilizat azi este dispozitivul de microscopie Perkin-Elmer model 85, care se adaptează simplu în derivație cu spectrograful model 12. Cîmpul maximal al microscopului în zona unde se plasează proba de analizat este de $650 \times 220 \mu$. Fibra este fixată pe o placă port-obiect care este prevăzută cu o deschidere circulară plasată la punctul de convergență a fascicolului.

Diagrama permite limitarea fascicolului la dimensiunile fibrei. Toate reglajele se fac cu ajutorul unui vizor ce lucrează invizibil.

Spectrul fibrei este apoi înregistrat ca al unei probe macroscopice.

În continuare se prezintă cîteva exemple de modul de examinare și interpretare a microspectrografiilor în infraroșu a fibrelor.

Fibre poliamidice. Spectrul poliamidei 6.6 prezintă o bandă puternică la $3\,300^{-1}$ cm, datorită vibrației de alungire a grupelor NH asociate cu grupe CO prin interacțiuni de hidrogen și o bandă mai puțin intensă la 3 072 cm^{-1}, caracteristică funcțiilor CONH. Vibrațiile de valență simetrică și asimetrică a grupelor CH_2 generează benzi puternice la 2 863 și 2 963 cm^{-1}. Și spectrele altor poliamide sînt apropiate de spectrul poliamidei 6.6 în aceste regiuni de frecvență. În regiunea spectrală între 1 500 și 850^{-1} apar numeroase benzi, datorite diferitelor moduri de deformare a grupelor CH_2. Această regiune, denumită regiunea „amprente digitale" este cu adevărat caracteristică fiecărei fibre poliamidice și este cea mai utilizată în scopuri de identificare. Poliamida 6.6 în care funcțiile CO—NH au o orientare alternată, se diferențiază de alte poliamide în care aceste funcții au toate același sens, prin prezența unei benzi la cca 1 140 cm^{-1} și absența benzilor în vecinătatea de 1 120 cm^{-1}. Poliamidele 7 și 11, cu număr par de grupe CH_2, au spectre practic identice între 1 500 și 1 100 cm^{-1}. Poliamida 6, cu număr impar de grupe CH_2, se distinge prin absența benzii la cca 1 220 cm^{-1} cum și prin poziții diferite ale altor benzi.

Fibre acrilice. La examinarea fibrelor acrilice prin microspectrografie în infraroșu, în toate cazurile apare o bandă caracteristică, datorită vibrației de alungire a grupelor $C \equiv N$, la $2\,240^{-1}$ cm. Pe lîngă benzile caracteristice poliacrilnitrilului se observă și benzi suplimentare adesea foarte intense datorită probabil faptului că aceste fibre sînt constituite din copolimeri. Astfel fibra Darvan (copolimer acetat de vinil-dinitrilviniliden) prezintă o bandă caracteristică pentru grupa CO esterică la $1\,748^{-1}$ cm, alte benzi caracteristice pentru grupa acetat sînt vizibile la 1 222 cm^{-1}. Fibra Cour-

Scanned with OKEN Scanner

telle, arată o bandă caracteristică grupei CO în copolimerii acrilonitril-acrilat de metil la frecvența 1 731^{-1} cm. O bandă intensă observată la 1 676 cm^{-1} este caracteristică pentru fibra Zefran, această bandă putînd fi atribuită prezenței polivinilpirolidonei pentru care o bandă C=O a fost semnalată la 1 678^{-1} cm.

Spectrogramele în infraroșu a fibrelor sintetice sînt date în figurile 61—78.

În figurile 61, 62, 63 sînt prezentate spectrele fibrelor Nylon 6 și Nylon 66 ale ambelor tipuri de fibre (61, *a* și 62) obținute prin metoda cu pastile de *KBr* și următoarele (61, *b* și 63) prin metoda cu film. Filmele Nylon 6 și 6.6 sînt preparate din *m*-crezol. Toate spectrele sînt la fel, dar Nylon 6 se deosebește prin absorbția sa la 10,4 nm. Ambele sînt diferite în domeniul de la 7 la 8 și 8 la 9 nm.

În figurile 64, 65, 66 sînt prezentate spectrele în infraroșu ale fibrelor poliesterice -poliesteri ai acidului tereftalic. Spectrele acestor fibre sînt obținute prin măcinare cu bromură de potasiu și presate hidraulic pentru obținerea unui disc, pastile cu excepția spectrului secund al fibrei Dacron. Toate fibrele prezintă o puternică absorbție la 5,8; 8,0; 9,0 și 13,7 nm. Fibra Kodel se deosebește de fibra Dacron în domeniul 6,5—7,5 nm. Filmul fibrei Dacron se obține din *m*-crezol.

Figura 67 prezintă spectrele *IR* ale fibrei Spandex (Poliuretan). Spectrul în infraroșu ale acestei fibre s-a obținut prin măruntire în dimetilformamidă fierbinte.

Spectrele IR pentru polihidrocarburi — olefine (fig. 68 și 69) s-au obținut prin presare la cald a fibrelor polietenice care au un spectru simplu cu absorbție la 3,45 și 6,8 nm și cu un vîrf dublu în domeniul 13,7—13,9 nm în timp ce polipropilena are multe vîrfuri pronunțate la 3,5; 6,8; 7,3; 8,6; 10; 10,3; 11,1; 11,9 și 12,4 nm.

Pentru fibrele polihidrocarburi halogenate spectrele în infraroșu (fig. 70) s-au obținut astfel: spectrul *IR* pentru Vinyon *(a)* — filmul s-a obținut din acetonă iar pentru Vinyon (*b*) pe pastilă KBr. Ambele prezintă vîrfuri la 3,45; 5,75; 7,0; 7,35; 7,5; 8,1; 9,1; 9,75 și 10,35 nm.

Pentru fibrele polihidrocarburi halogenate — Saran (fig 71, 72, 73) spectrele în infraroșu la toate tipurile s-a făcut pe filme. Saran 3 Q (*c*) este presat la cald, Saran (*d*) este obținut din percloretilenă și Saran 2 N (*e*) este presat la cald. Toate aceste spectre sînt similare dar ilustrează, efectul grosimii filmului în special observat în banda 3,4 nm și în domeniul 9—10 nm și banda 11,3 și 13,3 nm.

Scanned with OKEN Scanner

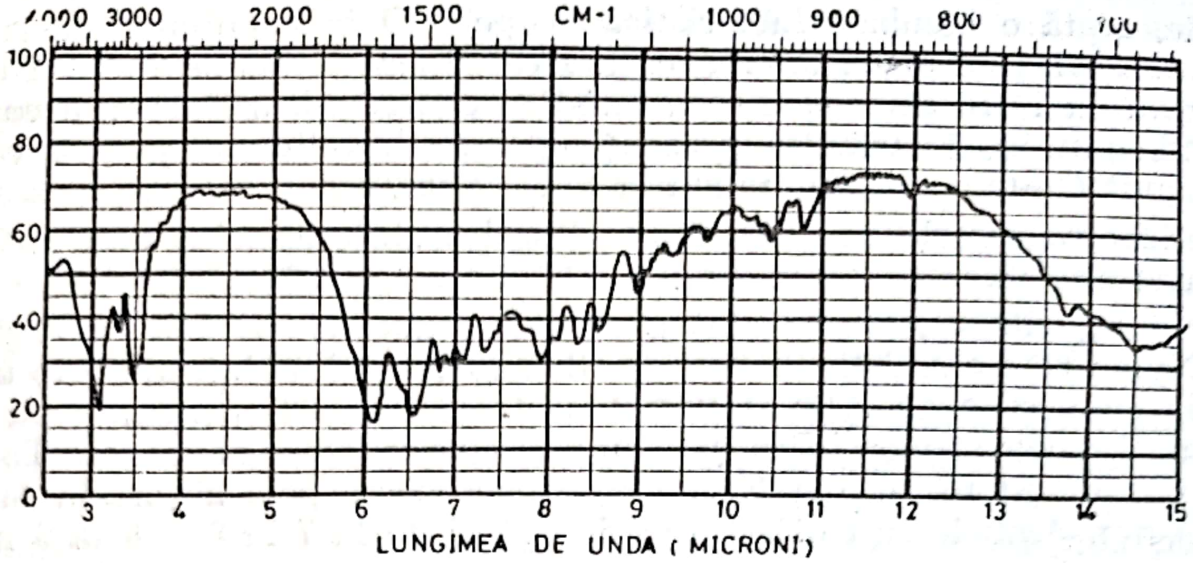


Fig. 61, a. Spectrul IR al fibrelor Nylon 6 (disc KBr).

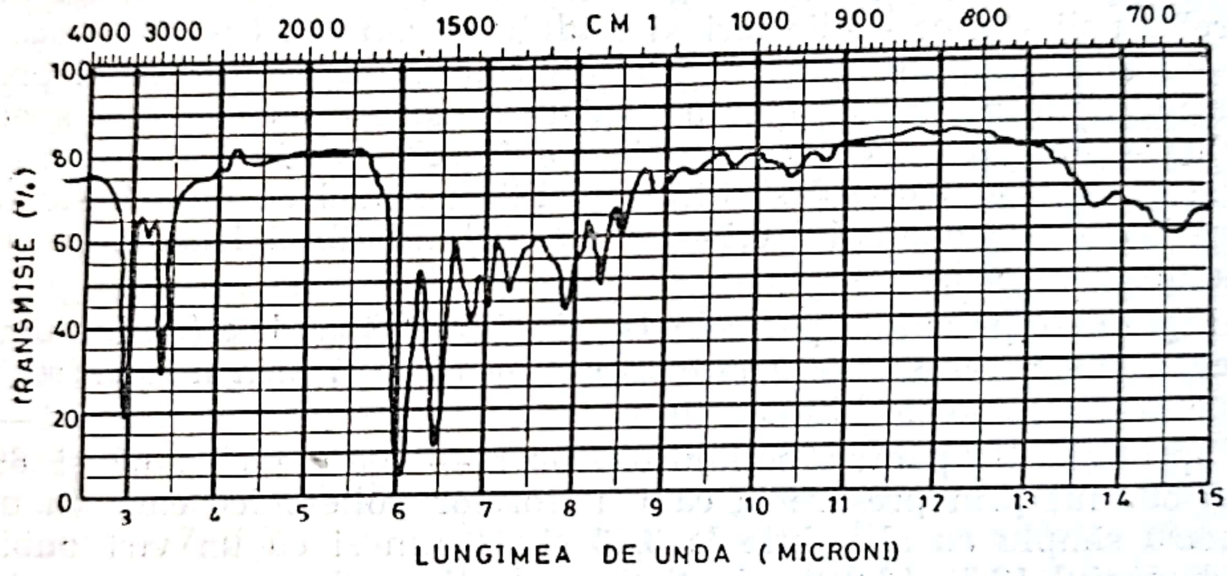


Fig. 61, b. Spectrul IR al fibrelor Nylon 6 (film m-crezol).

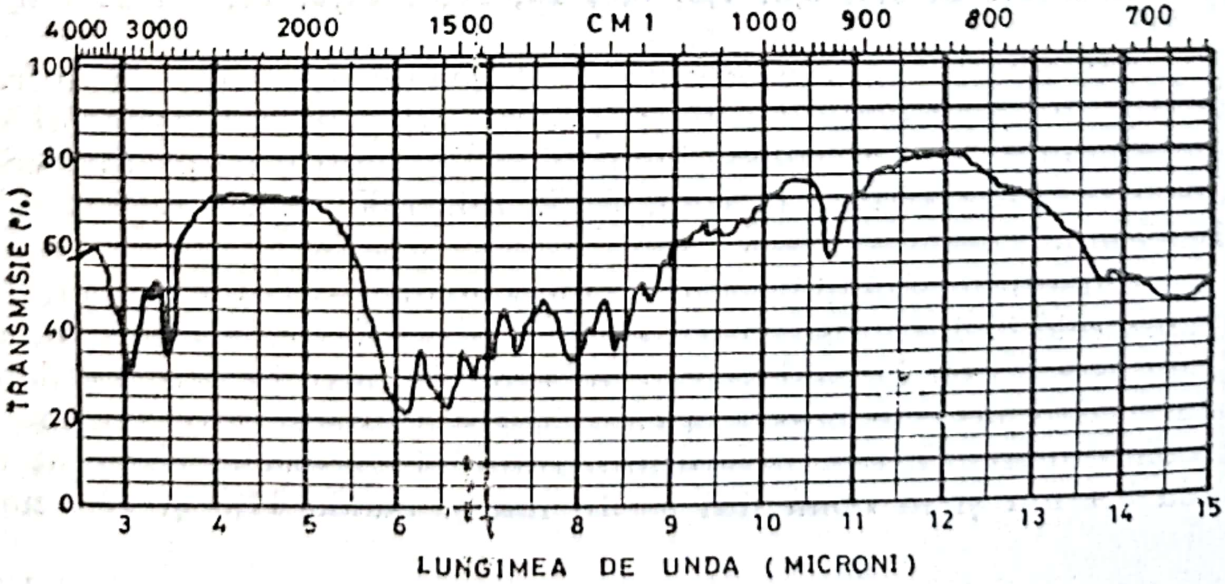


Fig. 62. Spectrul IR al fibrelor Nylon 6.6. (disc KBr).

Scanned with OKEN Scanner

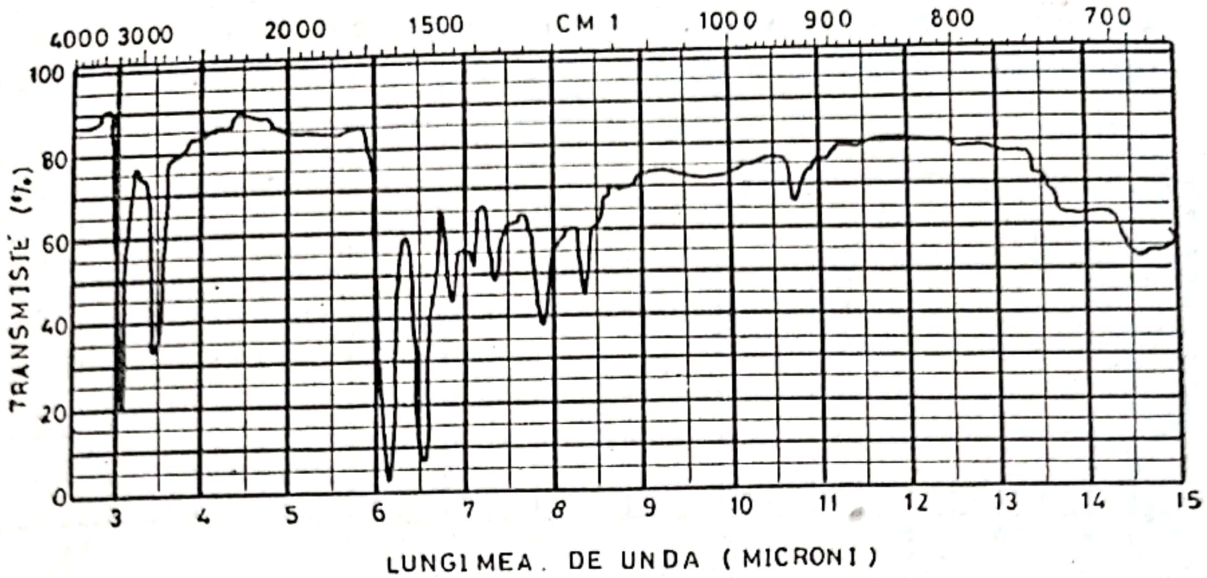


Fig. 63. Spectrul IR al fibrelor Nylon 6.6 (film *m*-crezol).

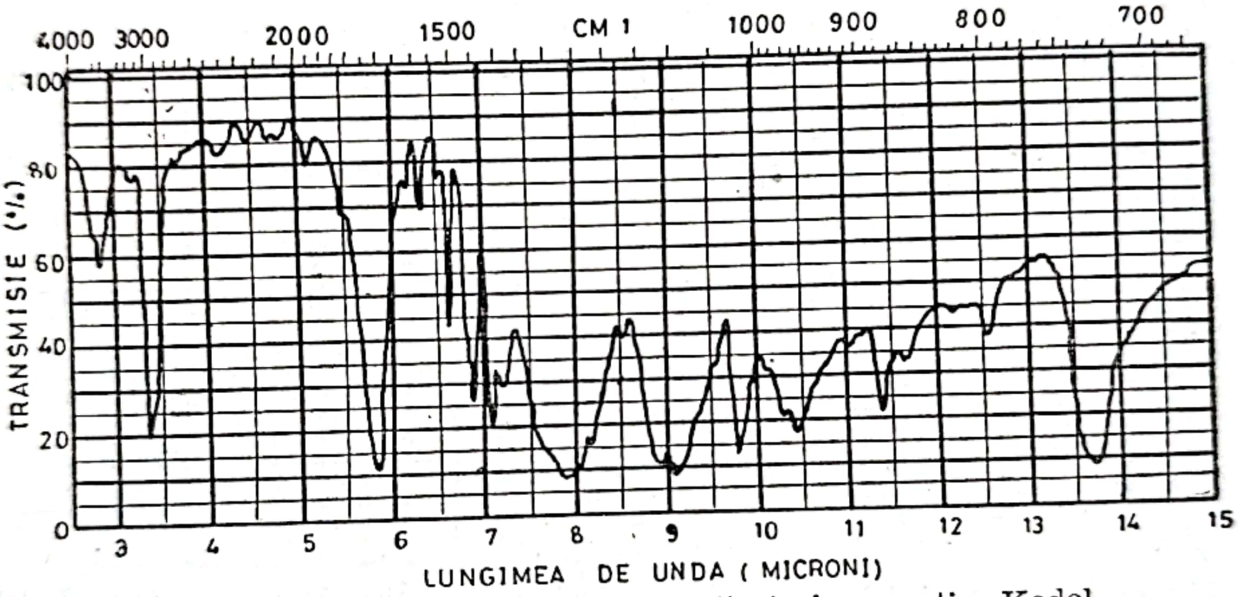


Fig. 64. Spectrul IR al fibrelor poliesterice — tip Kodel.

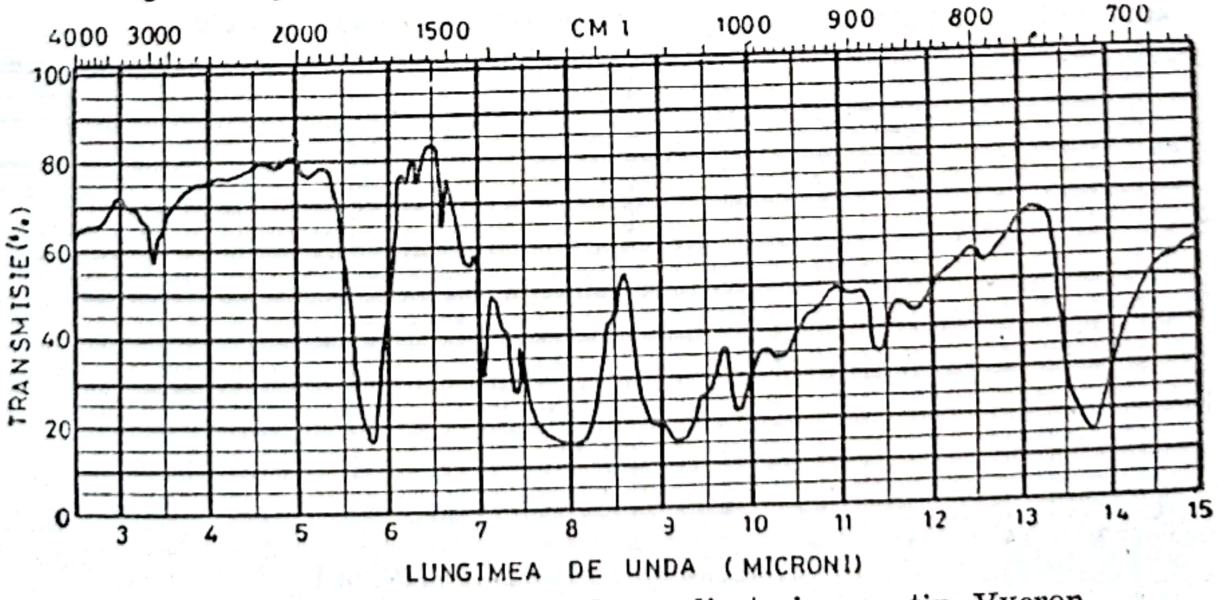


Fig. 65. Spectrul IR al fibrelor poliesterice — tip Vycron.

Scanned with OKEN Scanner

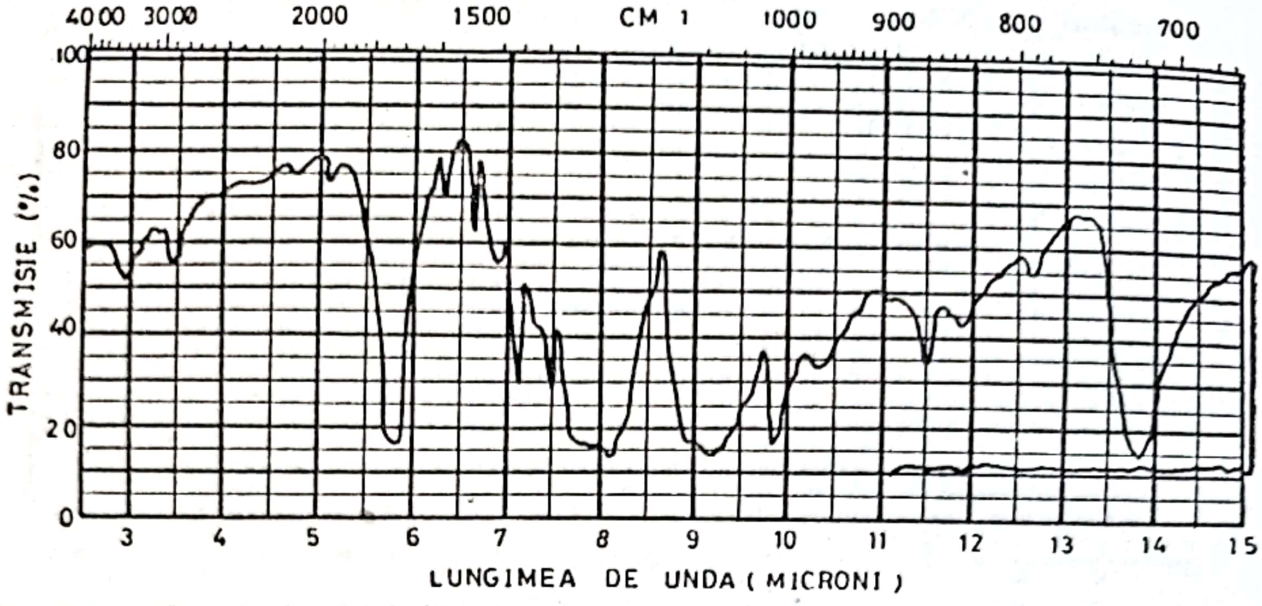


Fig. 66, a. Spectrul IR al fibrelor poliesterice — tip Dacron — film *m*-crezol.

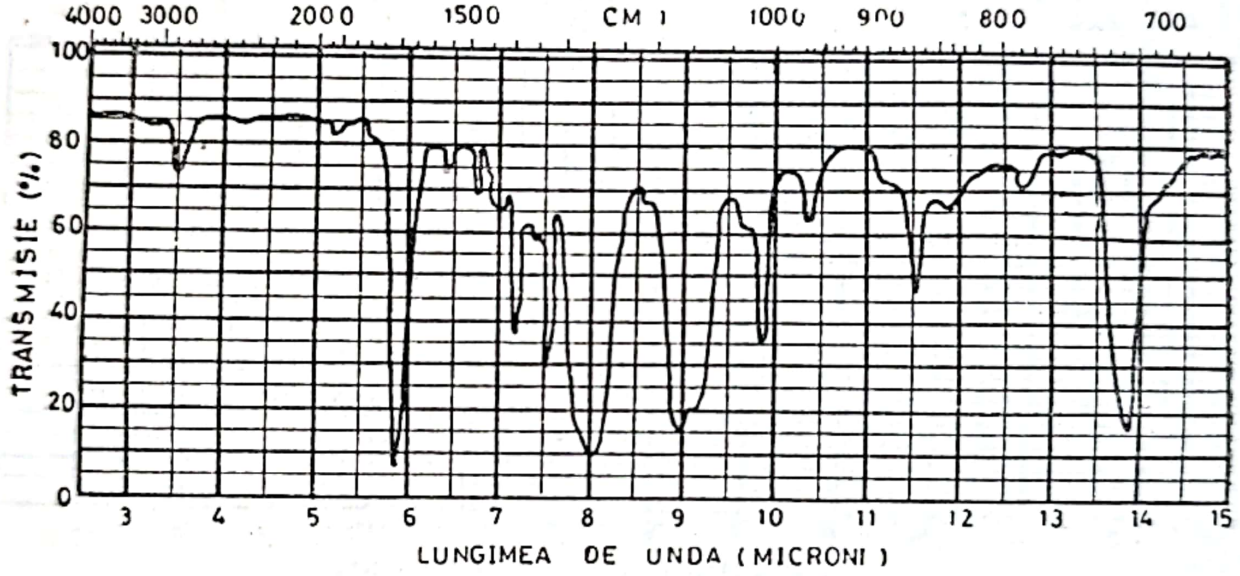


Fig. 66, b. Spectrul IR al fibrelor poliesterice — tip Dacron — (disc KBr).

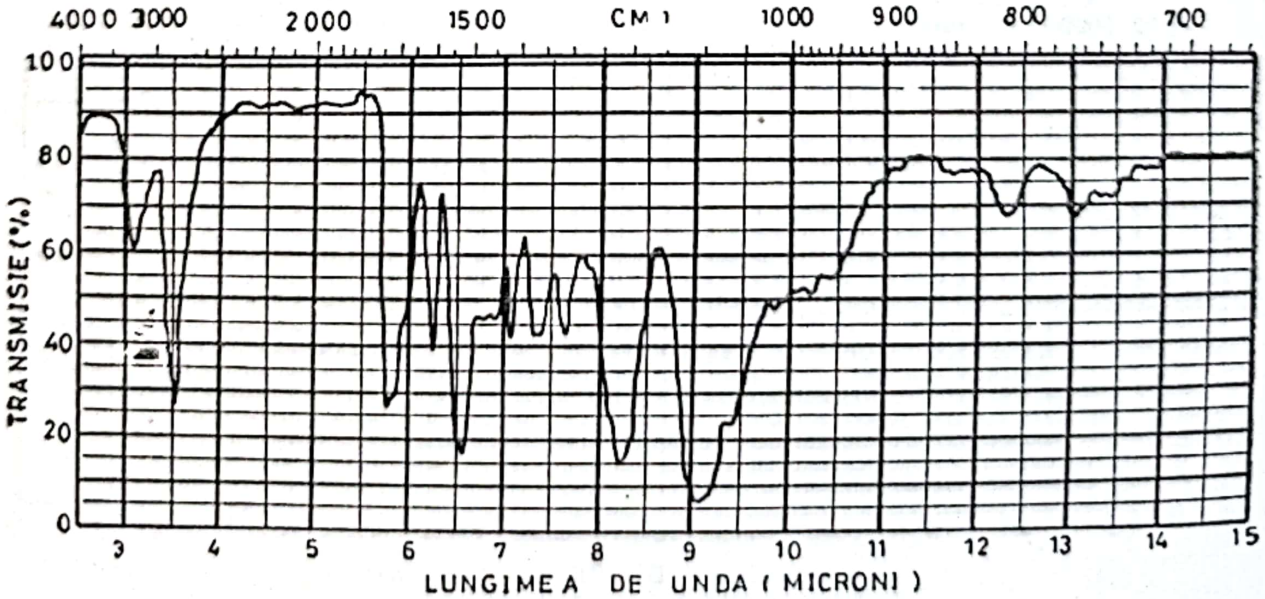


Fig. 67. Spectrul IR al fibrelor poliuretanice — tip Lycra.

Scanned with OKEN Scanner

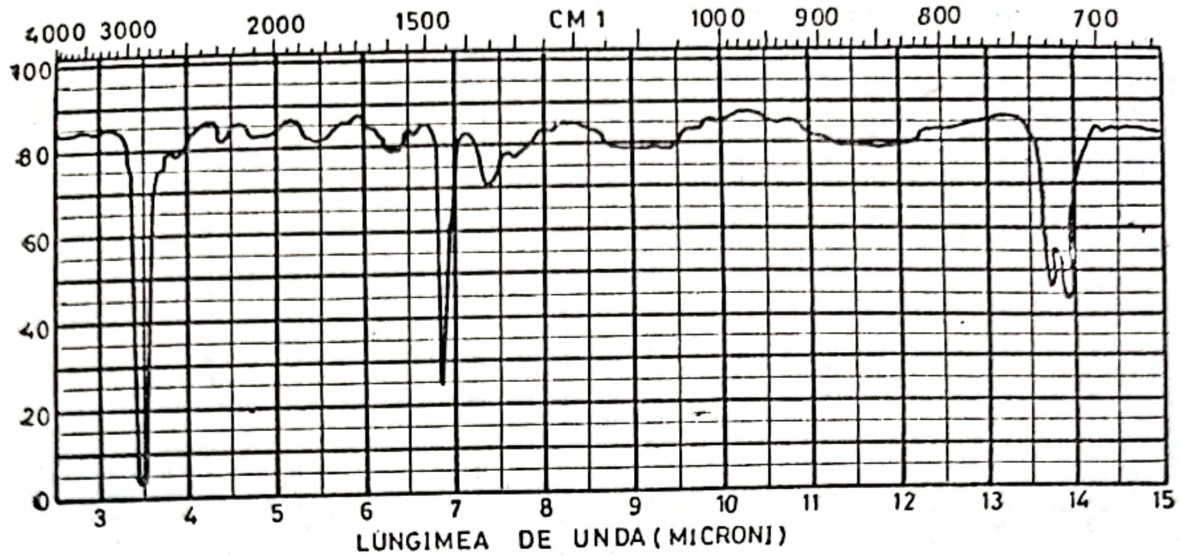


Fig. 68. Spectrul IR al fibrelor polietilenice.

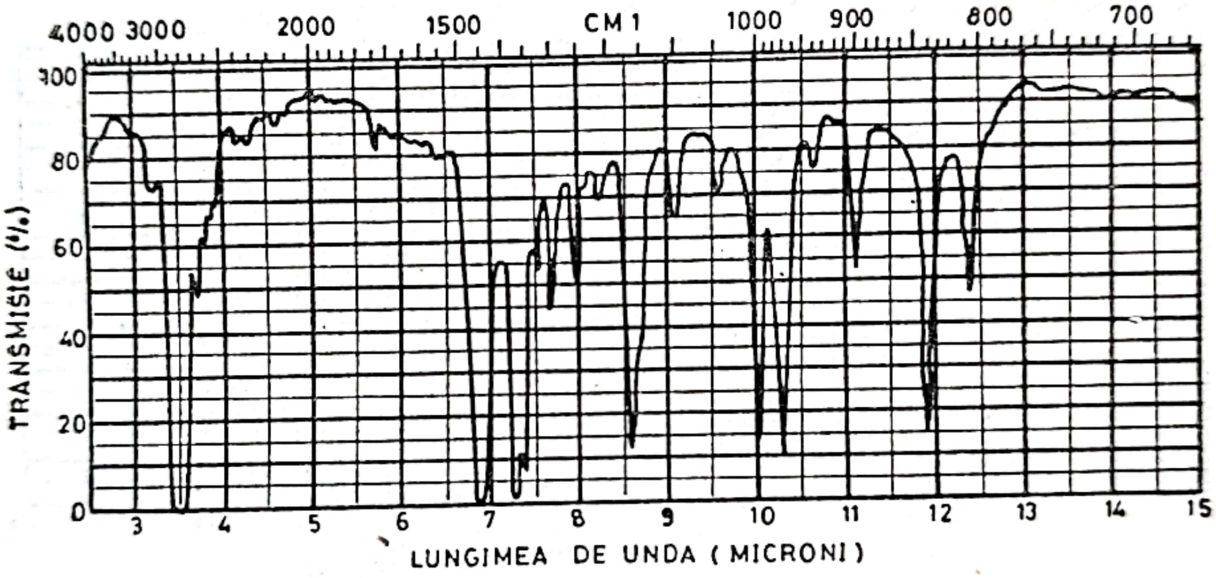


Fig. 69. Spectrul IR al fibrelor polipropilenice.

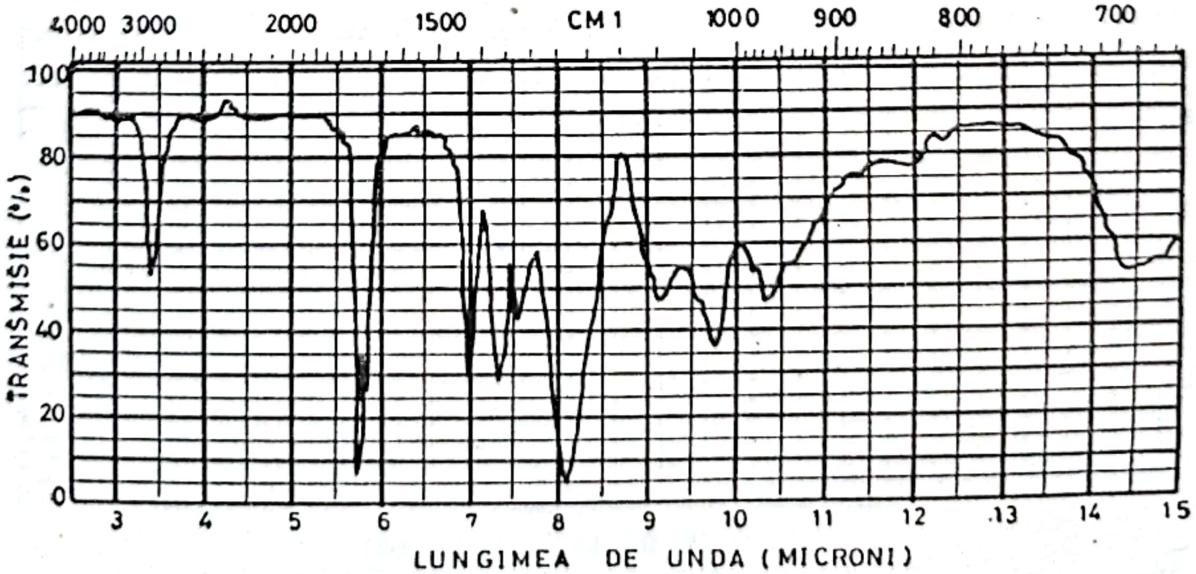


Fig. 70, a. Spectrul IR al fibrelor Vinyon — metoda cu film.

Scanned with OKEN Scanner

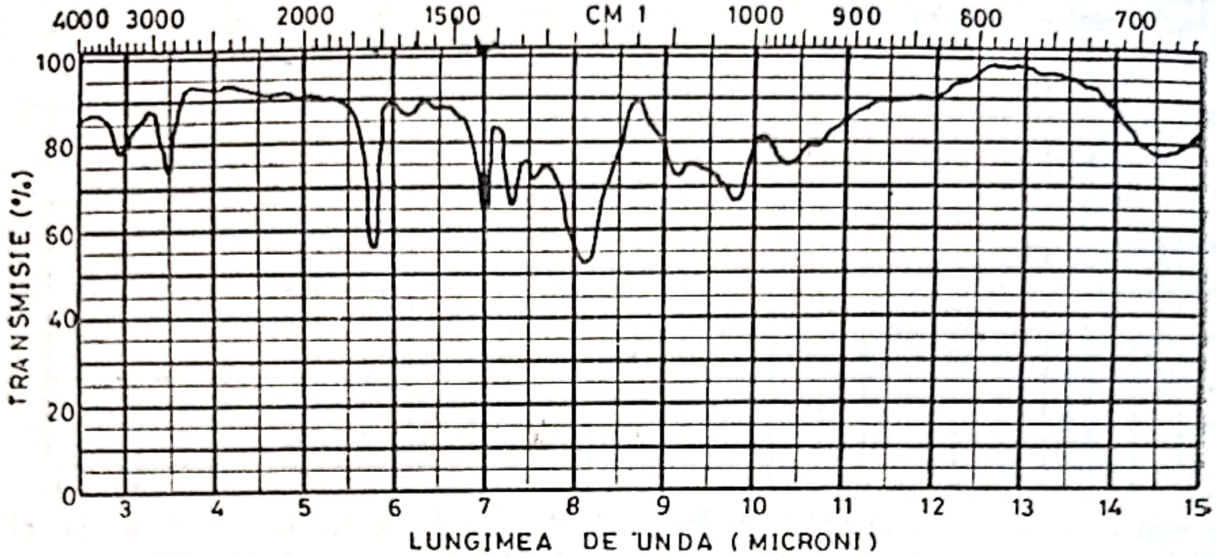


Fig. 70. b. Spectrul IR al fibrelor Vinyon — disc KBr.

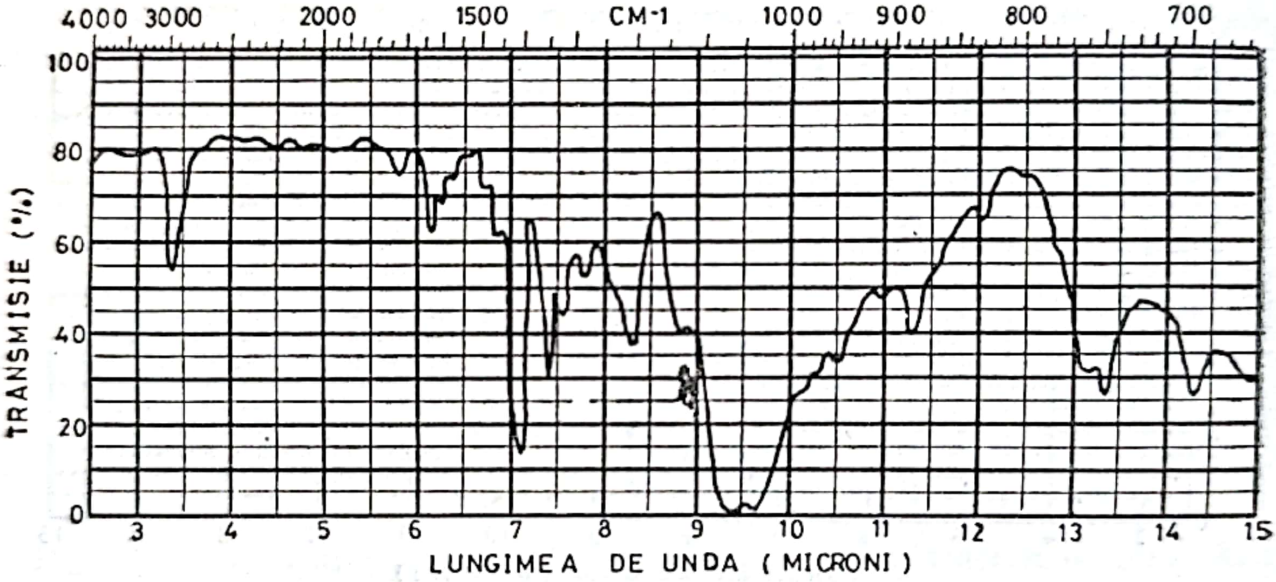


Fig. 71. Spectrul IR al fibrelor Saran 3 Q (*c*).

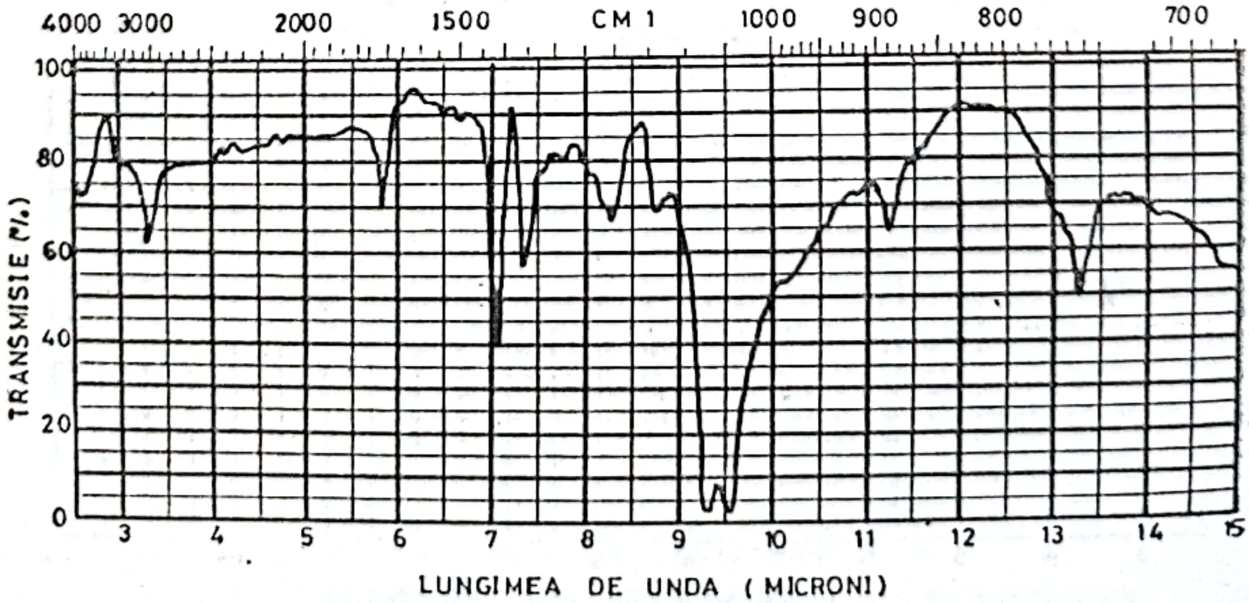


Fig. 72. Spectrul IR al fibrelor Saran 3 Q (*d*) — film percloretilenă.

Scanned with OKEN Scanner

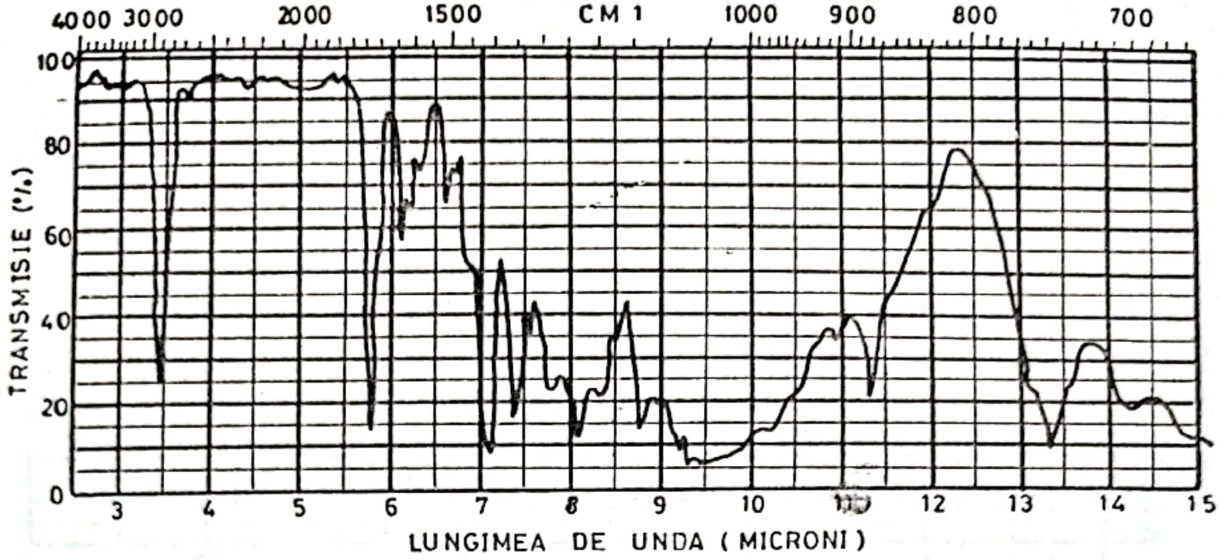


Fig. 73. Spectrul IR al fibrelor Saran 2N — presat la cald.

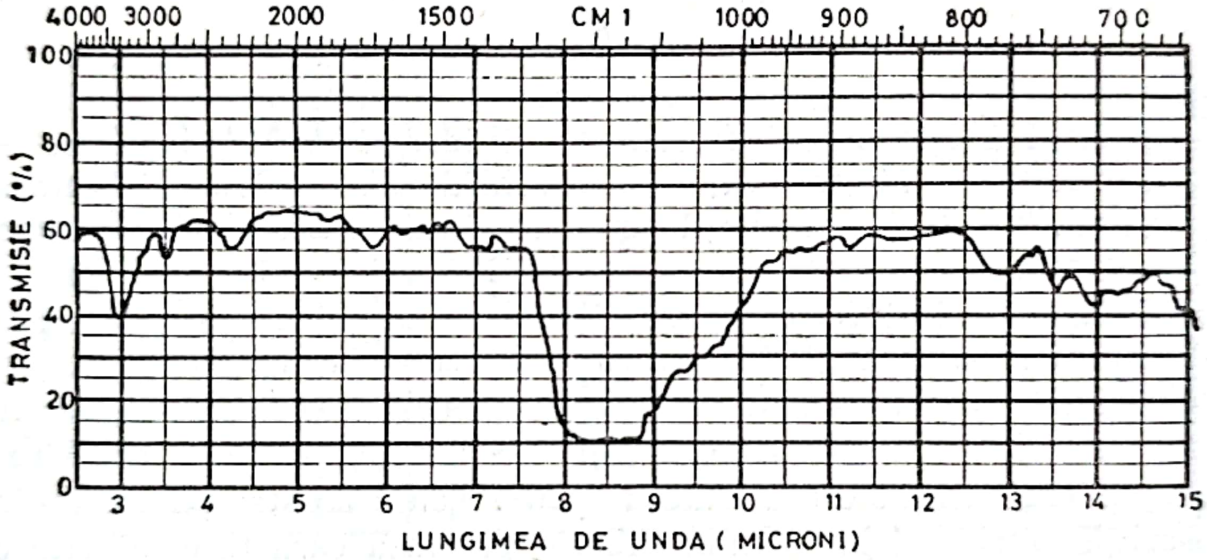
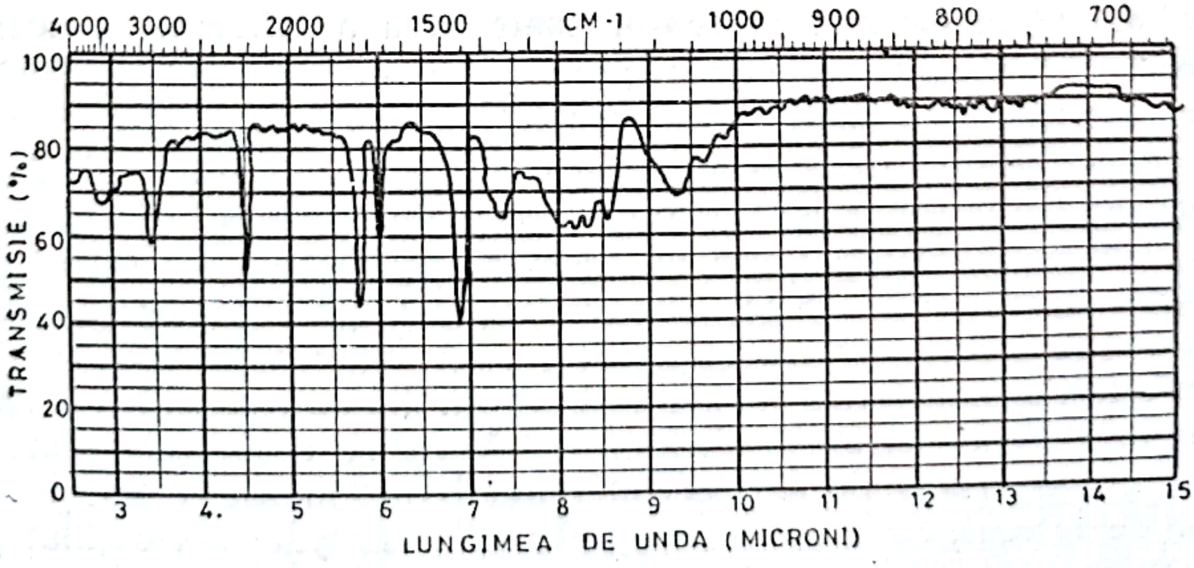
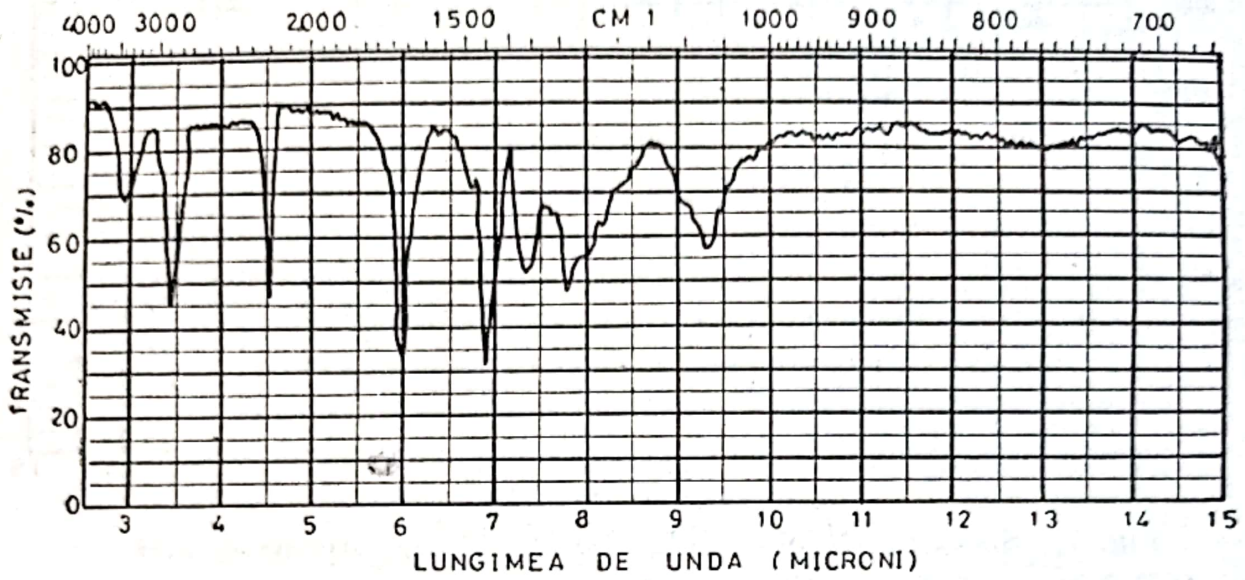


Fig. 74. Spectrul IR al fibrelor Teflon.



a

Fig. 75. Spectrul IR al fibrelor Acrilice:
a — Orlon tip 42; *b* — Zefran;



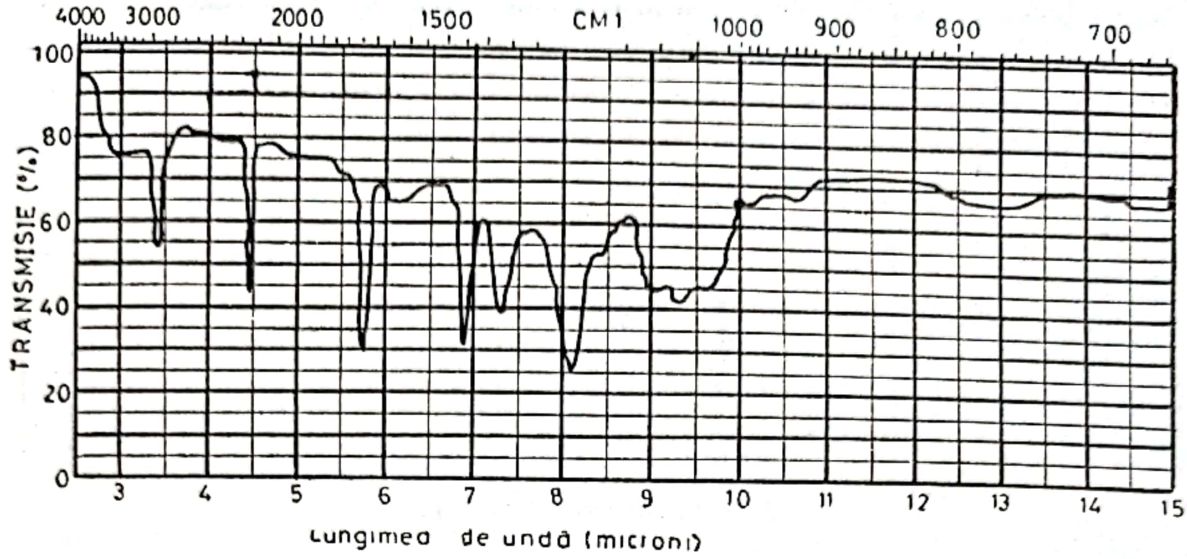
b

Spectrul infraroşu al fibrelor polihidrocarburi halogenate — Florocarbon (fig. 74) se obţine pe pastilă de *KBr*, fibra măcinată în cloroform. Spectrul este simplu cu o regiune de absorbţie puternică la 8—9 nm.

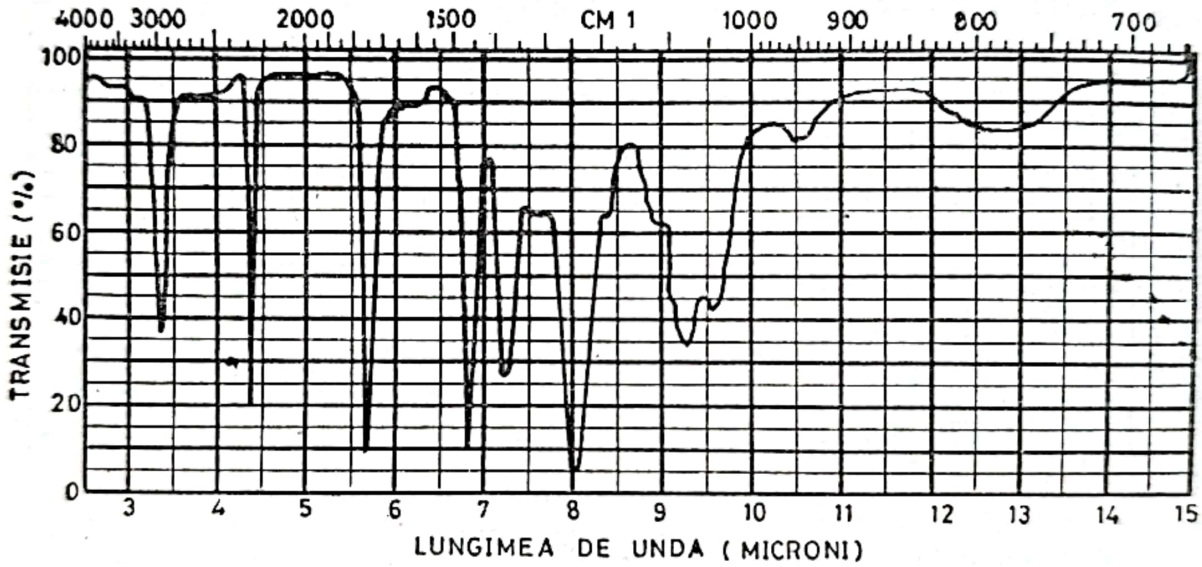
Spectrele polihidrocarburilor nitrilice — acrilice prezintă aspectele: spectrul secund al fibrelor Acrilan (*d*) şi Acrilan (*f*) a fost obţinut pe film din dimetilformamidă, iar Creslan (*h*) s-a obţinut din acid formic. Orlon (*a*), Zefran (*b*), Acrilan (*c*), Acrilan (*e*), Creslan (*g*) s-au obţinut din pastile de *KBr*. Toate aceste spectre indică absorbţia nitrilului la 4,4 nm. Fibrele prezintă caractere diferite ca d.e. absorbţia la Creslan şi Acrilan la 6,2 şi 6,7 nm, iar absorbţia Zefranului la 6,0 nm. Solventul poate avea o influenţă deosebită deoarece urme din acestea sînt greu de eliminat. Fierberea filmelor în apă şi uscarea îndepărtează deobicei solventul (fig. 75).

Spectrele în infraroşu al fibrelor din polihidrocarburi nitrilice-modacrilice prezintă aspectele: spectrele fibrelor Verel (*a*) şi *Dynel* (*b*) sînt obţinute pe discuri de bromură de potasiu, iar Dynel (*c*), Dynel (*d*) sînt obţinute pe filme din acetonă. Dynel (*c*) a fost spălat în apă la fierbere şi uscat: Dynel (*d*) a fost obţinut din acetonă, dar nu a fost spălat. Dynel (*e*) s-a obţinut din dimetilformamidă şi spălat în eter de petrol. Spectrul fibrei Verel se deosebeşte uşor de spectrul celorlalte fibre. Spectrul fibrei Dynel indică efectul urmelor de solvent. Se observă că spectrul fibrei Dynel s-a obţinut pe

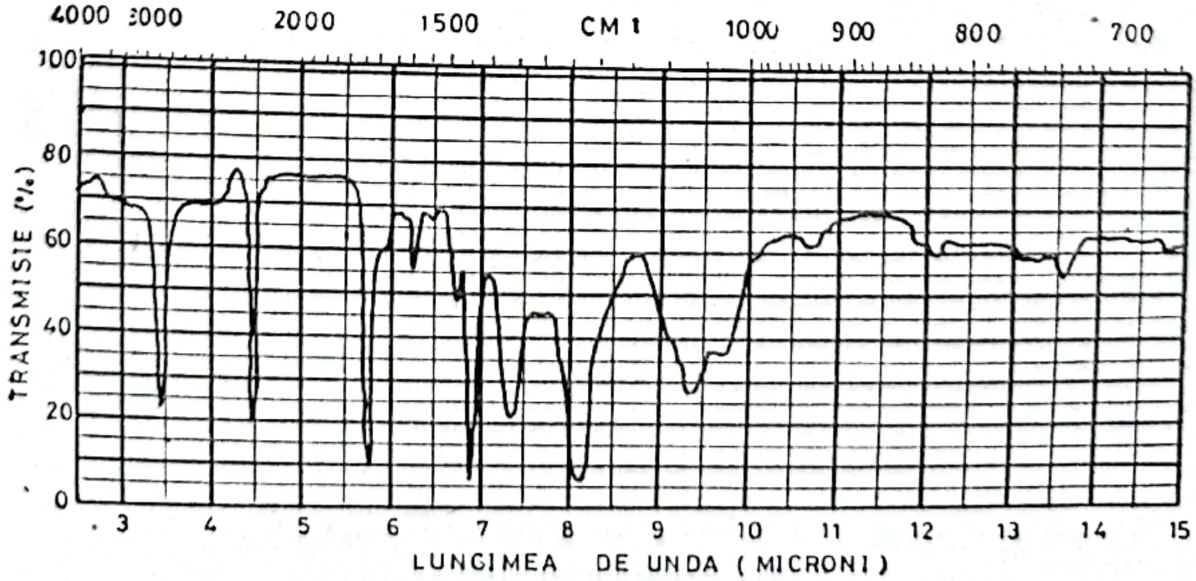
Scanned with OKEN Scanner



c — Acrilan (disc KBr);

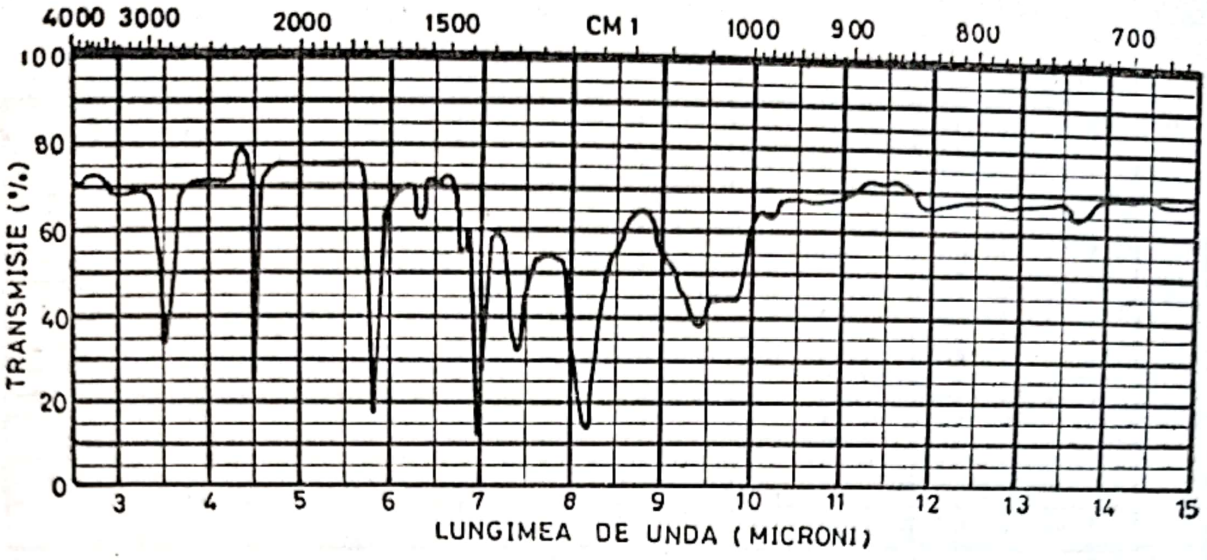


d — Acrilan (film DMF);

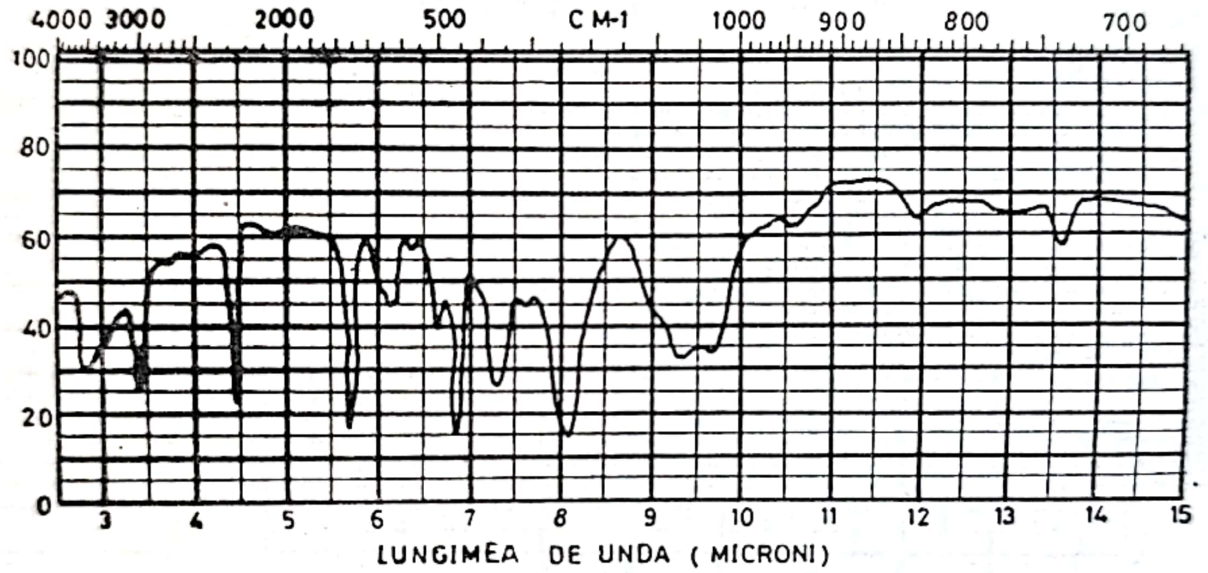


e — Acrilan (disc KBr);

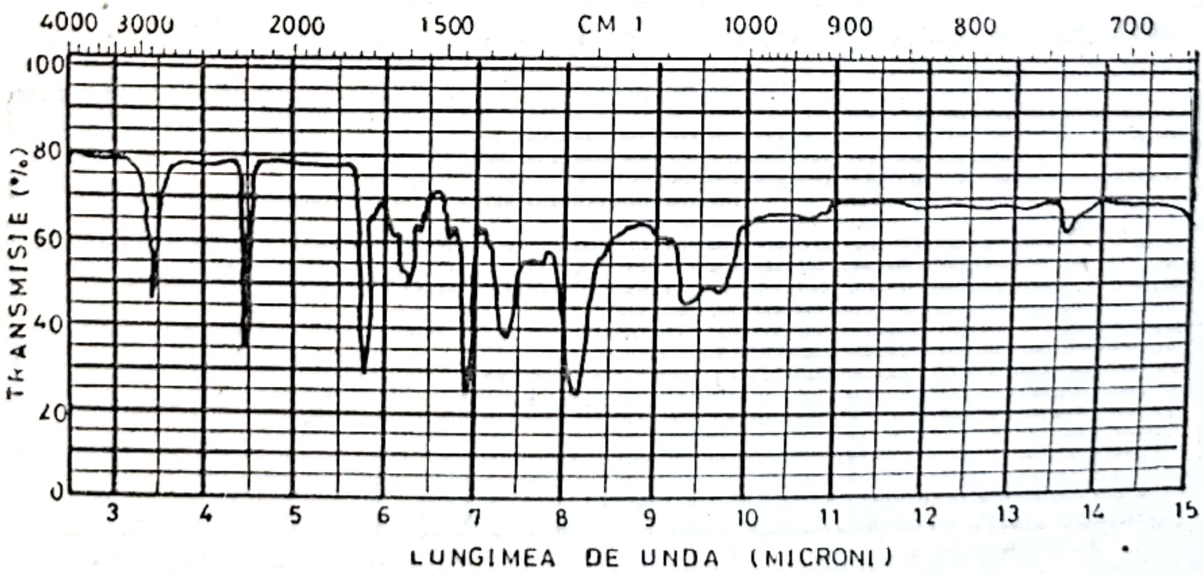
Scanned with OKEN Scanner



f — Acrilan (film DMF);

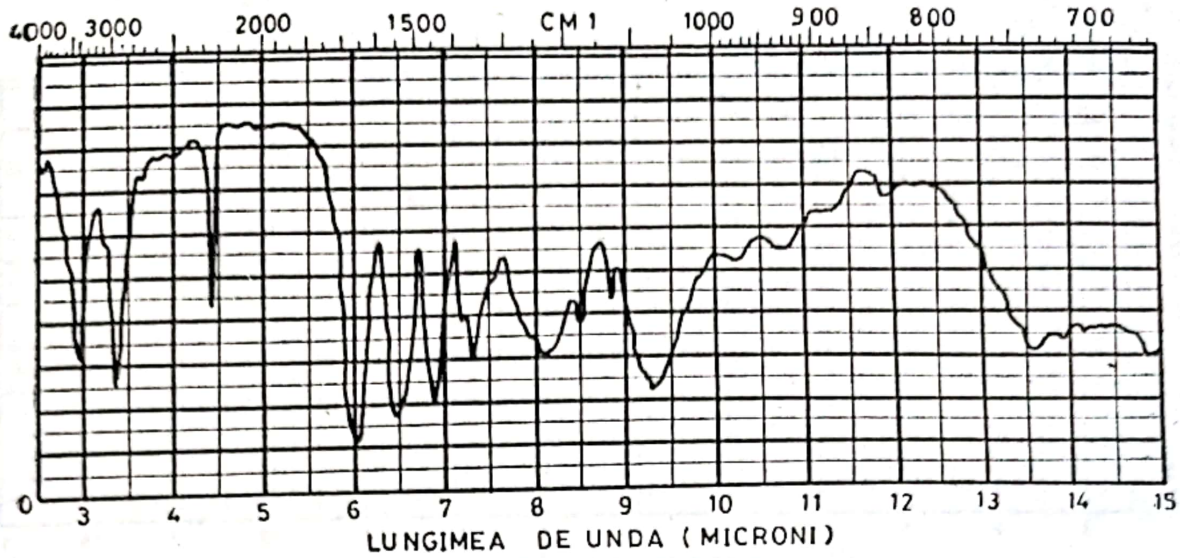


g — Creslan (disc KBr);

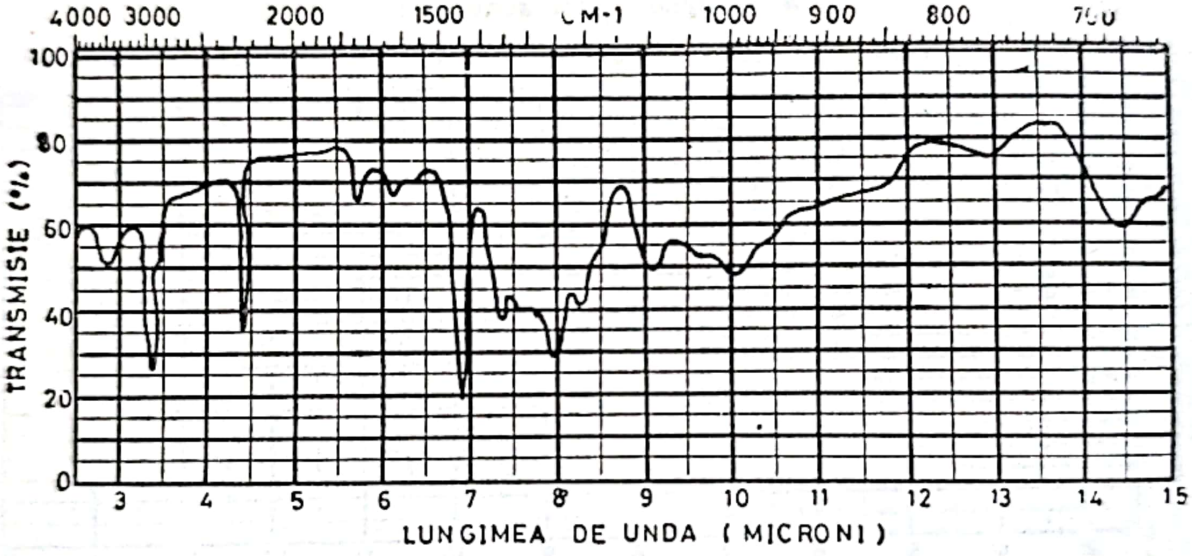


h — Creslan (film DMF).

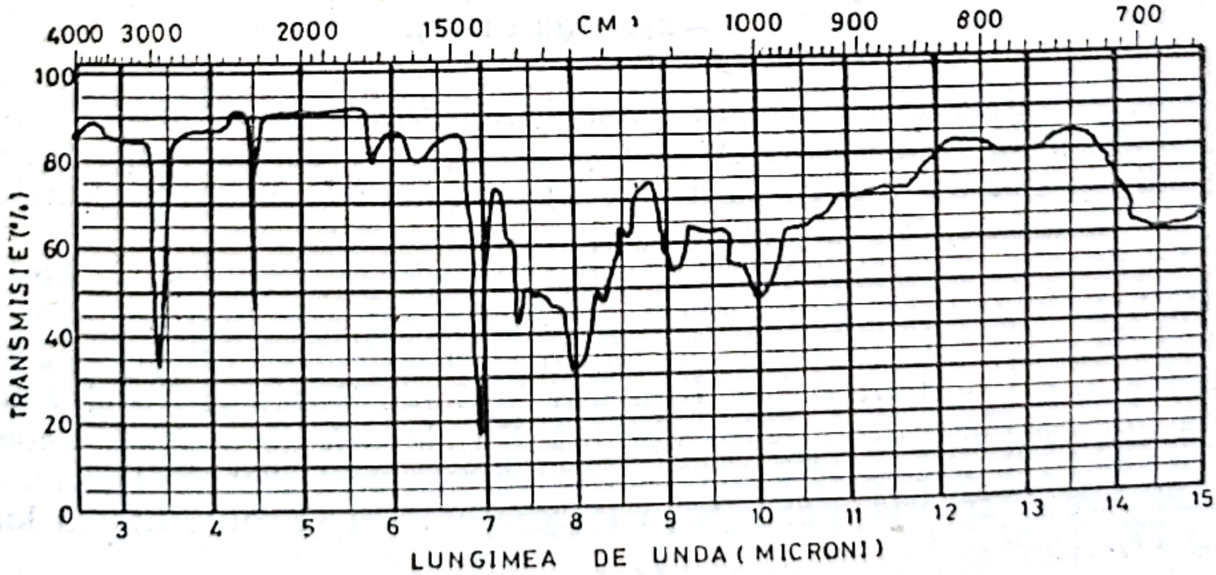
Scanned with OKEN Scanner



a



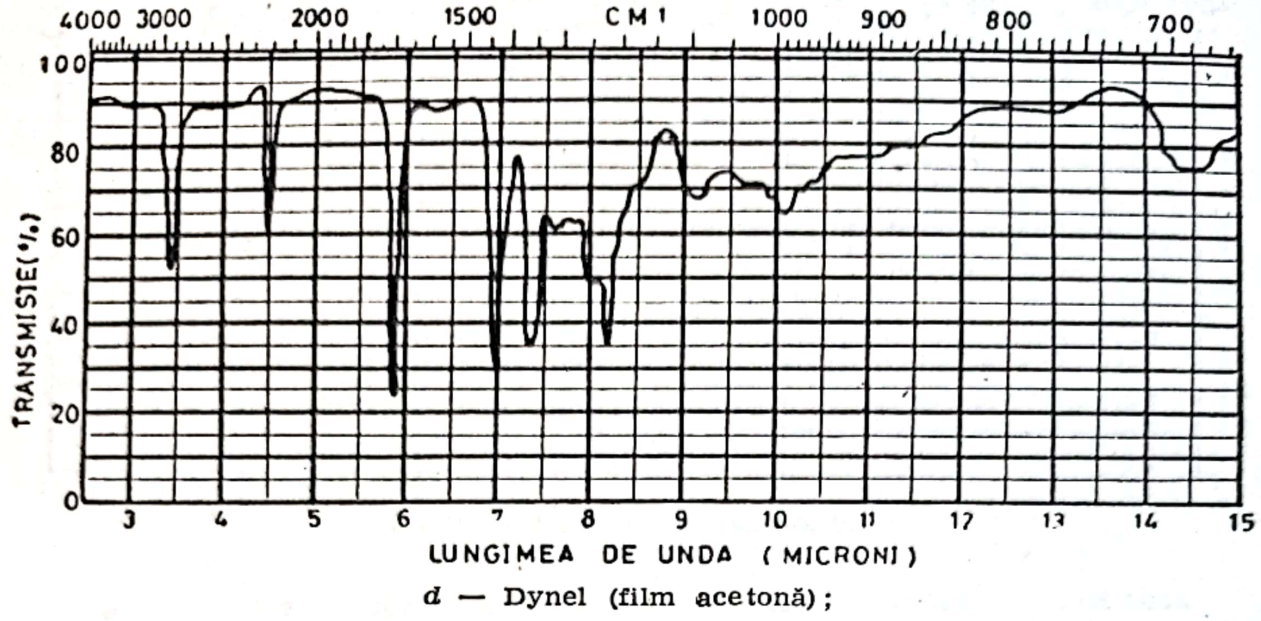
b



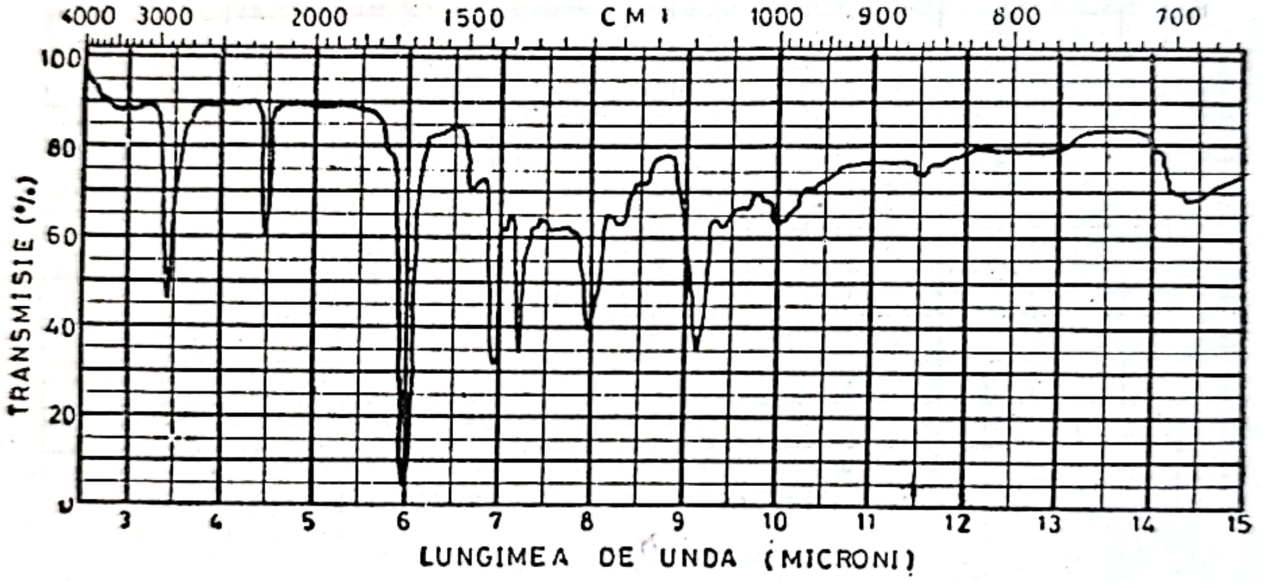
c

Fig. 76. Spectrul IR al fibrelor modacrilice:
a — Verel; *b* — Dynel (disc KBr); *c* — Dynel (film acetonă);

Scanned with OKEN Scanner



d — Dynel (film acetonă);

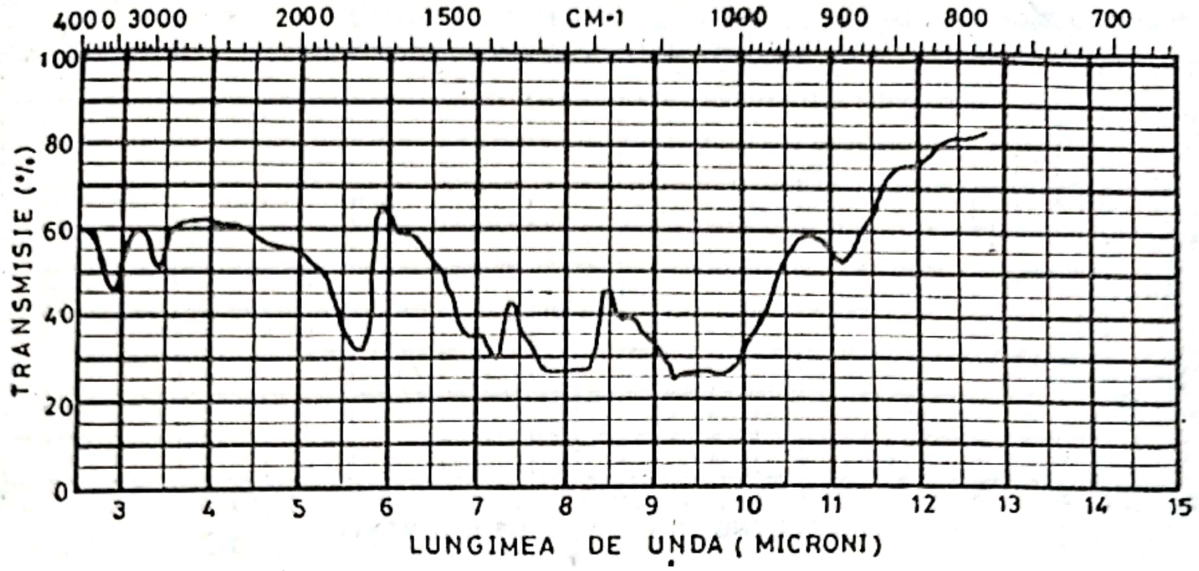


e — Dynel (film DMF).

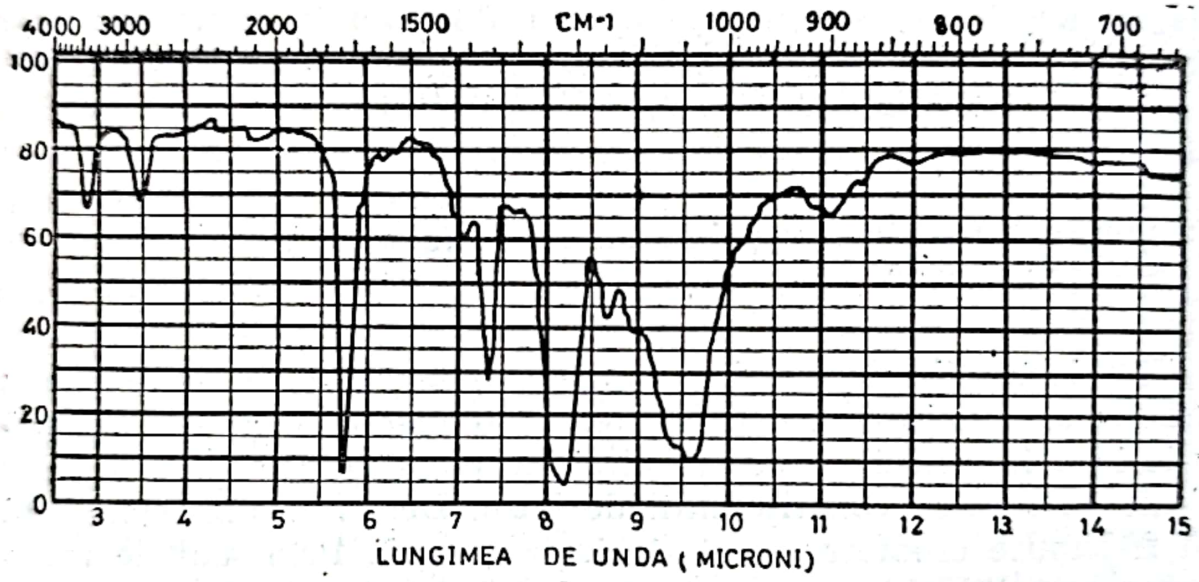
disc de bromură de potasiu la fibra Dynel (*b*), iar la fibra Dynel (*c*) s-a obținut pe film spălat cu apă și uscat, care sînt aproape identice din punct de vedere calitativ, lipsește numai absorbția umidității 2,9 nm în spectrul discului (fig. 76).

La fibrele ester celulozice-acetați spectrele în infraroșu se obțin astfel: spectrul *IR* la fibra acetat (*a*) s-a obținut pe pastile de bromură de potasiu măcinat în cloroform și seamănă cu cel de al doilea acetat (*b*) obținut pe un film din acetonă. Spectrul fibrei triacetat (*c*) s-a făcut pe un film obținut din clorură de metilen-alcool etilic (90+10) amestec. Raportul benzilor este de la 2,9 nm la 3,4 nm benzi care diferențiază cele două fibre acetat ca și solubilitatea lor (fig 77).

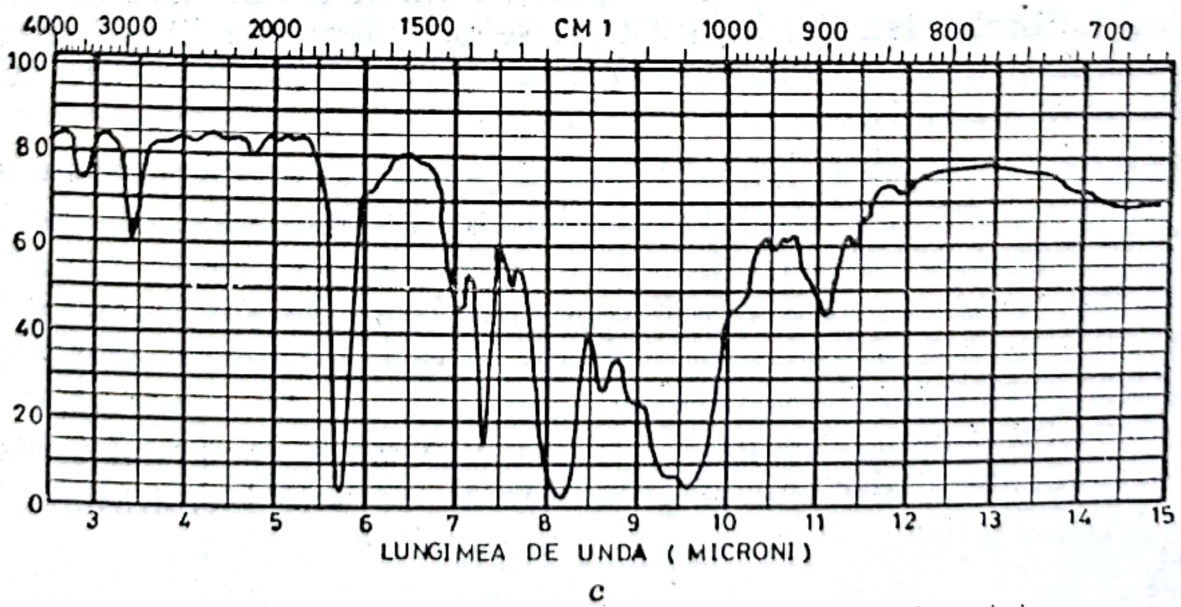
Scanned with OKEN Scanner



a



b



c

Fig. 77. Spectrul IR al fibrelor ester-celulozici-acetat:
a — acetat (disc KBr); *b* — Acetat (film acetonă); *c* — Triacetat — Arnel.

Scanned with OKEN Scanner

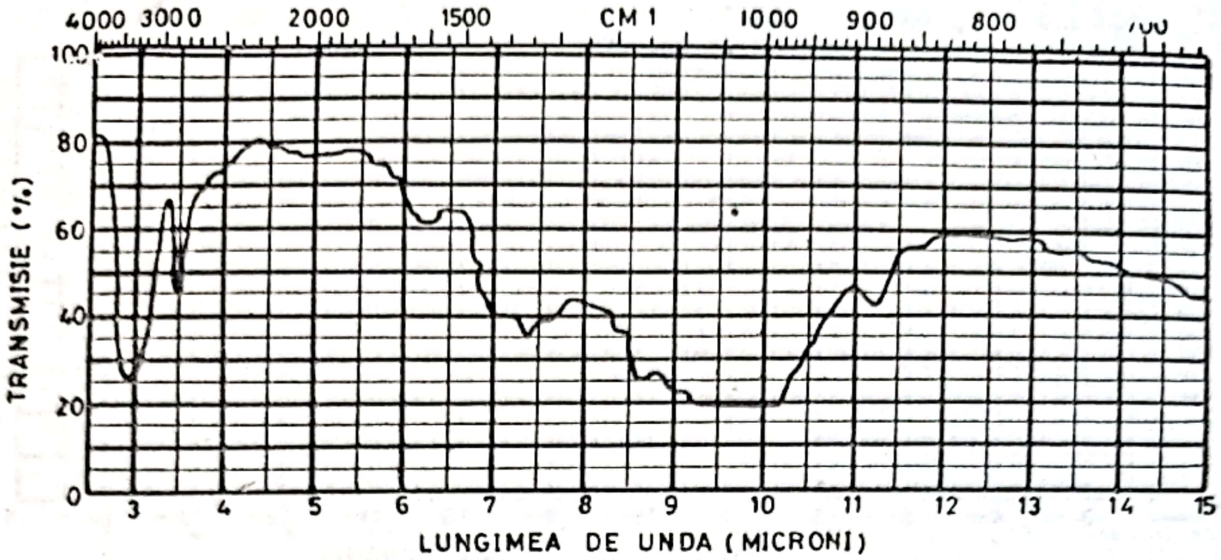


Fig. 78. Spectrul IR al fibrelor celulozice regenerate — viscoză.

Spectrul în infraroşu al fibrelor celulozice regenerate — viscoză se obţin pe pastile de bromură de potasiu (fig. 78).

3.2. Identificarea fibrelor prin cromatografie şi electroforeză

Fibrele textile nu pot fi cromatografiate ca atare ele nefiind un amestec de produse constituiente, ci o macromoleculă. Supunîndu-le la o hidroliză acidă sau alcalină, ele sînt transformate într-o soluţie ce conţine constituienţii de bază. Deci hidrolizatele fibrelor pot fi supuse cromatografiei şi electroforezei. Prin ambele metode se poate obţine o imagine a compoziţiei chimice calitative şi cantitative a fibrelor textile. În acest fel se pot identifica fibrele textile şi în acelaşi timp urmări modificările survenite în urma diferitelor tratamente de finisare.

Fibrele proteinice: lînă, mătase, fibre din proteine regenerate.

Aceste fibre sînt formate din lanţuri polipeptidice comportînd diferiţi acizi aminaţi.

Fibrele supuse unei hidrolize severe, lanţurile sînt rupte eliberînd diferiţi aminoacizi constituienţi. Aceşti aminoacizi sînt separaţi prin cromatografie şi decelaţi.

Aspectul cromatogramei permite cunoaşterea compoziţiei fibrelor examinate şi deci ne dă posibilitatea de a le identifica.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica de lucru. Fibrele proteinice sînt hidrolizate cu acid clorhidric 6*N* sub reflux timp de 24 ore.

După eliminarea excesului de acid prin mai multe evaporări la sec sub vid se obţine soluţia de hidrolizat din care se depune pe hîrtia cromatografică un volum corespunzător la cîteva sute de μg de proteină. Cromatografia se efectuează pe ambele dimensiuni ale hîrtiei. Pentru prima dimensiune se foloseşte ca fază mobilă un amestec de *n*-butanol-acid acetic-apă (40; 10; 50) sau mai bine izobutanol-acid acetic-apă (75; 15; 10); pentru a doua dimensiune solventul folosit este fenol-apă (80; 20) şi o atmosferă amoniacală în cuvă.

Electroforeza pe hîrtie se face în tamponul veronal şi *p*H 8,6 sub tensiunea de 150 sau 400 volţi.

Combinaţia cromato-electroforeză cuprinde cromatografia în prima dimensiune şi electroforeza în cea de a doua. Developarea petelor se face prin pulverizare cu o soluţie alcoolică de ninhidrină care formează complecşi de culoare diferită cu aminoacizii.

Cromatograma lînii se caracterizează prin petele specifice aminoacizilor componenţi. Elementele morfologice componente (cuticulă celule orto şi paracorticale) supuse cromatografiei ne arată că orto şi paracortexul au pete asemănătoare indicînd o similititudine de compoziţie chimică.

Cuticula prezintă pete mai intense de glicocol şi serină şi apariţia acidului cisteic în detrimentul cistinei indicînd bogatul conţinut al cuticulei în glicocol şi serină şi oxidarea cistinei în cisteină.

Dacă lîna a suferit tratamente care influenţează structura sa chimică, — lînă modificată chimic —, pentru a-i conferi unele caracteristici, cromatogramele prezintă diferenţe — intensităţi diferite ale petelor de aminoacizi ai lînii, dispariţia sau apariţia petelor care ilustrează reacţiile chimice care au loc.

La *mătase* — compoziţia aminoacizilor din fibroină este diferită de cea a lînii. Această diferenţă apare net la cromatogramele hidrolizatelor. Deci mătasea poate fi identificată prin petele intense de glicocol-serină, alanină şi tirozină. Separarea prin electroforeză la înaltă tensiune (40 v/cm), şi *p*H — 6,25, peptidele obţinute prin hidroliză enzimatică — menajată, a fibroinei permite ca apoi fiecare peptidă obţinută să fie analizată prin metoda cromatografică pe hîrtie.

Scanned with OKEN Scanner

La fibrele din proteine regenerate, cromatografia pe hîrtie bidimensională este metoda cea mai sigură pentru identificarea acizilor aminaţi care compun hidrolizatele de fibre. Diferenţele de conţinut în aminoacizi ai diferitelor proteine regenerate (cazeină din lapte, ardeină din arahide, zeină de porumb) se regăsesc în diferitele intensităţi ale petelor cromatogramelor obţinute din hidrolizatele fibrelor respective. Astfel fibrele cazeinice (Merinova, Caslen, Lanital, Fibrolan) se disting prin pete intense de lizină — histidină şi o pată slabă de arginină.

Fibrele ardeină (Ardil B, Ardil F, Ardil K, Ardil pigmentat) se disting prin pete slabe de lizină — histidină şi o pată puternică de arginină.

Fibrele provenite din zeină se disting prin pete slabe de lizină — histidină şi arginină. Aspectul cromatogramei fibrelor permite identificarea fibrelor determinînd natura proteinei componente.

Fibrele celulozice, bumbac, in, celofibră, sînt formate din lanţuri de polizaharide. Cromatografia şi electroforeza permit să se analizeze fie hidrolizatele acestor fibre (zaharoza elementară care intră în compoziţia fibrelor) fie substanţele uşor extractibile (oligozaharide).

Tehnica de lucru. Fibrele de analizat sînt hidrolizate cu acid sulfuric diluat sau cu acid formic 85%. Eliminarea acidului sulfuric are loc prin trecerea soluţiei pe o coloană de răşini schimbătoare de ioni, iar eliminarea acidului formic se efectuează prin evaporări repetate la sec. Cromatografia pe hîrtie se execută în mişcare descendentă, fiind necesară o durată mare de scurgere a solventului, uneori cîteva zile. Combinarea cromatografiei cu electroforeza pe a doua dimensiune a hîrtiei are avantajul micşorării timpului necesar analizei şi contribuie la o mai bună separare a zaharurilor. Electroforeza se efectuează într-o soluţie tampon de borat — *p*H 8,8 sub o tensiune de 400 volţi, timp de 5 ore. Developarea zaharurilor pe cromatograme se face prin pulverizarea de oxalat acid de anilină care dă o coloraţie portocalie, roşie, maron, verde, gri cu diferite zaharuri.

Mono, di şi trizaharidele sînt separate pe coloană de cărbune eluat cu etanol. Electroforeza în soluţie de borat la *p*H 10 permite separarea izomerilor. Zaharidele şi zaharoza în stare de complecşi boraţi sînt separabili pe coloană de schimbători de ioni.

Scanned with OKEN Scanner

Prin metoda cromato-electroforeză se poate determina compoziția fracțiunilor celulozice α și γ din bumbac și in, hemicelulozele (in); se poate urmări comportarea diferiților componenți în procesele de spălare și tratamente termice.

Pentru fibrele poliamidice se utilizează aceași tehnică de lucru ca și la fibrele proteinice și anume: hidroliză cu HCl 6 *N* timp de 24 ore, cromatografie pe hîrtie Watmann 3 *MM*, iar ca fază mobilă se utilizează un amestec de butanol secundar — acid formic — apă sau propanol — amoniac — apă (60; 30; 20) în mișcare ascendentă. Developarea se face cu ninhidrină 0,3% (pentru decelarea grupelor aminice) și cu albastru bromtimol pentru grupele acide. Produsele respective de hidroliză ale poliamidelor (Nylon 6, 6.6, 6.10 11 și Perlon 4) adică acid aminocaproic, acid adipic hexametilendiamină, acid sebacic și acid amino-undecanoic, se deplasează și se colorează diferit ceea ce permite caracterizarea acestor fibre. Se poate efectua și electroforeza care se execută sub o tensiune de 250 volți timp de 2 ore într-o soluție tampon de acid formic — acid acetic glacial — apă cu *p*H 2,4.

Prin metoda cromato-electroforeză se pot identifica într-un amestec poliamidele 6, 6.6 și 11.

Fibrele poliesterice pot fi identificate prin cromatografie de absorbție pe coloană de cărbune activ cu un amestec de cloroform-acid trifluoracetic.

3.3. Identificarea fibrelor prin metoda trasorilor radioactivi combinată cu analiza prin activare

Tehnica trasorilor radioactivi s-a dovedit utilă și la identificarea fibrelor textile. Fibrele textile se deosebesc nu numai prin tipul lor dar și după proveniența și modul de prelucrare. Astfel, fibra terom conține urme de argint, sodiu, rubidiu, potasiu. Cunoașterea acestor impurități este foarte importantă atît din punct de vedere al relațiilor dintre aceste elemente și proprietățile tehnice ale țesăturilor cît și pentru identificarea provenienței unei fibre în țesătură. Principiul metodei de cercetare prin activare este simplu și anume: se iradiază prin bombardare cu neutroni într-o pilă sau accelerator, produsul de analizat, care inițial nu conține

Scanned with OKEN Scanner

radioizotopi. Unele elemente sub efectul acestei iradieri devin radioactive. Apoi, la un analizator cu multe canale se determină urmele de elemente din probă.

Tehnica de lucru. 1—2 g fibre introduse într-o capsulă de material plastic (1/2—2 ţoli) sînt iradiate timp de o oră în interiorul reactorului, la un flux de neutroni de 3×10^{11} $n/cm^2\cdot s$. Probelor activate li se face spectrul pe un analizator cu 236 canale la 5 minute după activare.

Pentru identificarea izotopilor cu timp de înjumătăţire mediu, probelor iradiate li se efectuează spectrul de înjumătăţire lung; iradierea se face într-un reflector de grafit al reactorului, timp de

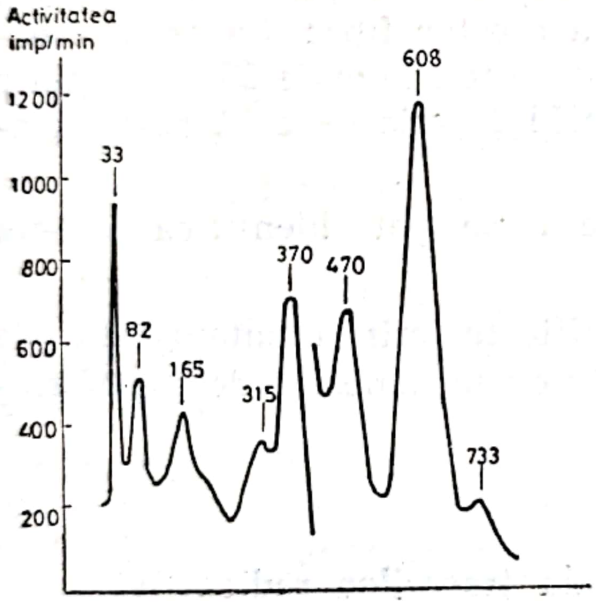


Fig. 79. Spectrul IR al fibrei terom iradiată cu neutroni, analizată după 60 zile.

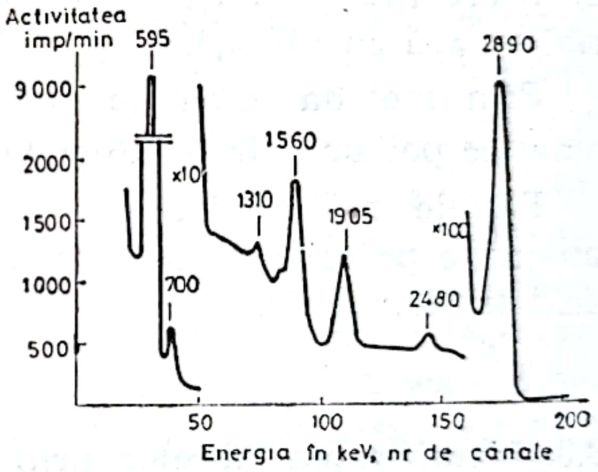


Fig. 80. Spectrul $^{1}\gamma$ al fibrei terom iradiată 10 ore la un flux de neutroni de $5\cdot10^{12}$ cm^{-2} s^{-1} m, după 50 ore.

10 ore, la un flux de neutroni de 1×10^{11} $n/cm^2\cdot s$, iar măsurarea se începe la aproximativ 2 zile după activare.

Spectrele de raze γ înregistrate de analizator sînt redate în figurile 79 şi 80.

Izotopii identificaţi de analiza prin activare, pentru fiecare fibră textilă sînt prezentaţi în tabelul 14. Se constată deosebiri considerabile, dar ele nu sînt totuşi suficiente în vederea unei identificări clare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 14

Izotopi identificaţi în fibre textile, la analiza prin activare

Fibra	Izotopul identificat
Fibra acrilică	Na-24, Cl-38, Ti-51, Mn-56, Zn-65, Mo-99, Tc-99m, Ag-110, Sb-122.
Fibra poliesterică	Na-24, Cl-38, Ti-51, Mn-56, Sb-122.
Fibra nailon	Na-24, Ti-51, Mn-56, Mo-99, Tc-99m, Sb-122, Au-198
Fibra acetat	Na-24, Mg-27, K-42, Mn-56, Cu-64, Br-80, Br-80m, Br-82, Au-198.
Fibra viscoză	Na-24, Cl-38, Mn-56, Cu-64, As-76, Au-198.
Fibra celulozică	Na-24, Cl-38, Mn-56, Cu-64, Sr-87, Sb-122, Au-198
Fibra polipropilenică	Na-24, Cl-38, Mn-56, Cu-64, Sb-122, Au-198.
Fibra polipropilenică (stabilizată)	Na-24, Au-28, Cl-38, Ti-51, Mn-56, Co-58, Co-60, Cu-64, Br-80m, Br-80, Br-82, Sb-122.
Fibra de bumbac	Na-24, Cl-38, K-42, Mn-56, Cu-64, Zn-65, Cu-66, As-76, Br-82, I-128, Au-198.
Fibra de bumbac (curăţată)	Na-24, Cl-38, K-42, Mn-56, Zn-65, As-76, Br-80, Br-82, Au-198.
Lînă australiană	Na-24, Mn-56, Cu-64, As-76, Au-198.
Mătase japoneză	Na-24, Mn-56, Cu-64, Cu-66, Au-198.
Fibra de sticlă	Na-24, Mg-27, Al-28, Ca-47, Sc-47, Ti-51, Cr-51, Mn-56, Fe-59, Co-60, Zr-95, Ba-139, La-140, Hf-181
Fibra clorură de viniliden	Na-24, Cl-38, Br-82.
Fibra dinitrilviniliden	Na-24, Cl-38, Mn-56, Cu-64, Sb-122, Hg-197, Hg-197m

În figurile 81—86 se dau spectrele caracteristice ale diverselor fibre obţinute cu ajutorul analizei prin activare.

Identificarea fibrelor chimice se mai poate face prin adăugarea unui element în cantităţi mici în masa polimerică la obţinerea fibrelor. Acest element trebuie să se preteze la detectare prin analiza prin activare. Ar fi o metodă de „marcare" a diferitelor fibre de către fiecare producător. Pentru aceasta se cere:

— uniformitate — elementul trasor să fie adăugat astfel încît orice probă cît de mică să aibe prezente cantităţi detectabile;

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

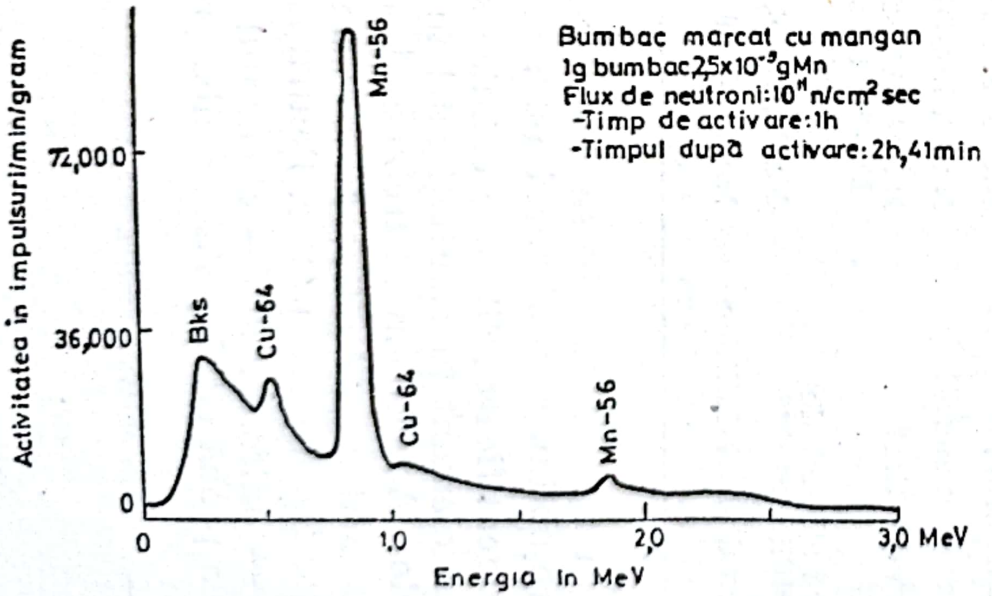


Fig. 81. Spectrul γ pentru bumbacul marcat cu mangan.

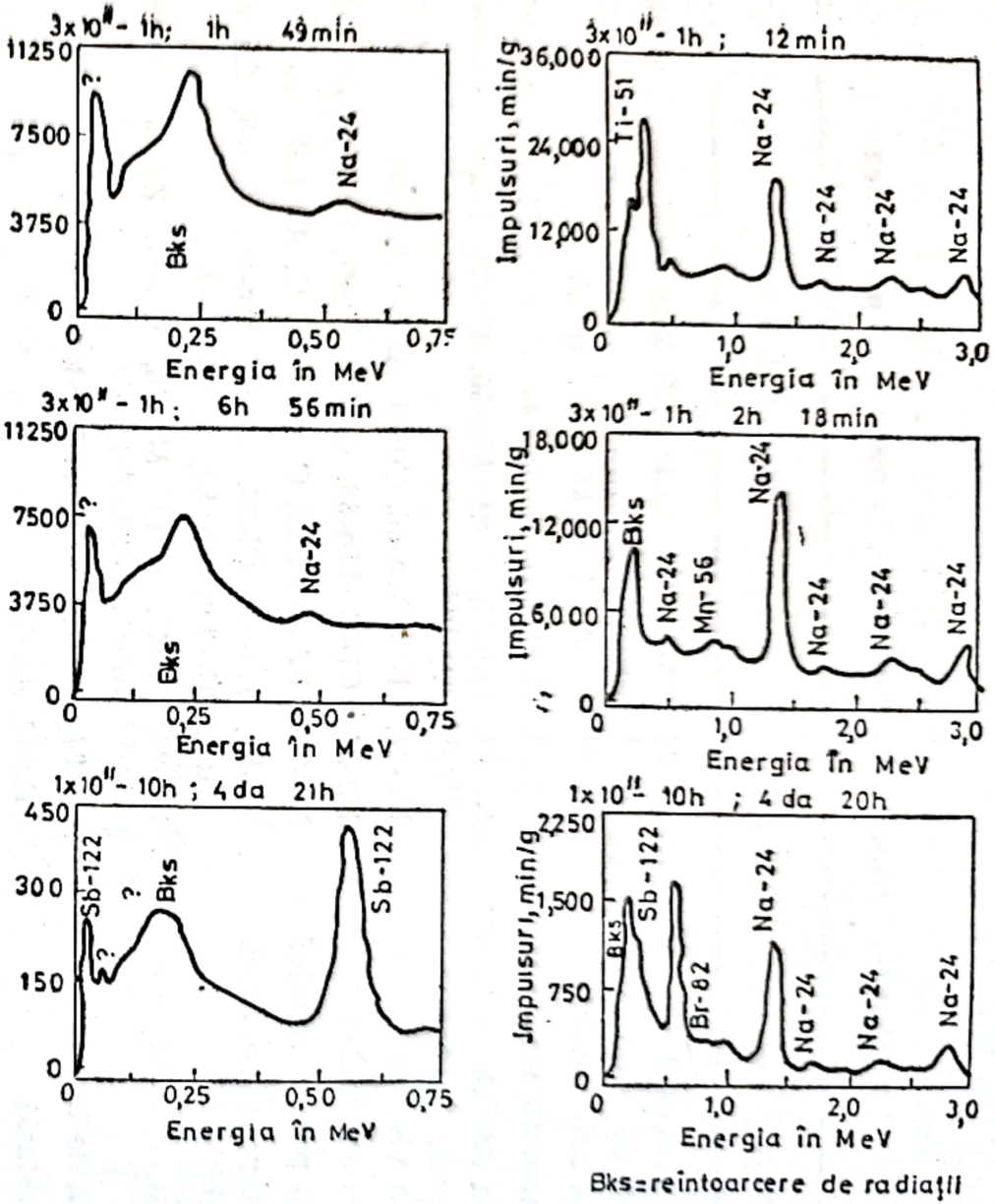
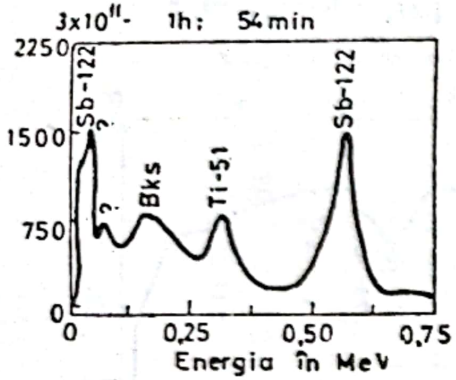
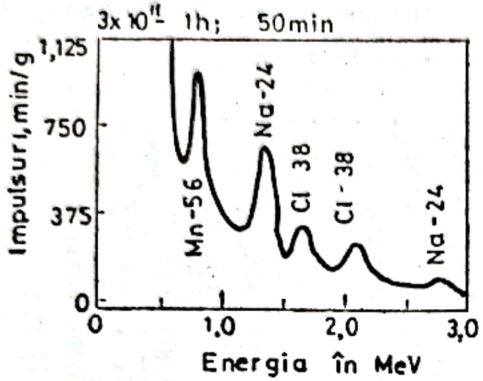
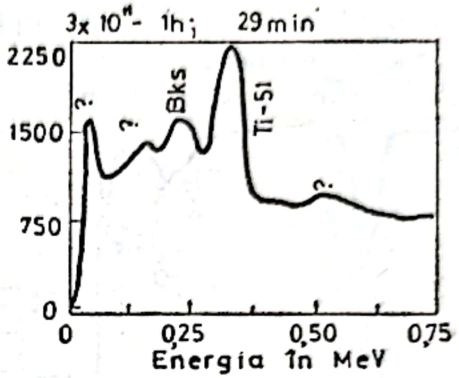


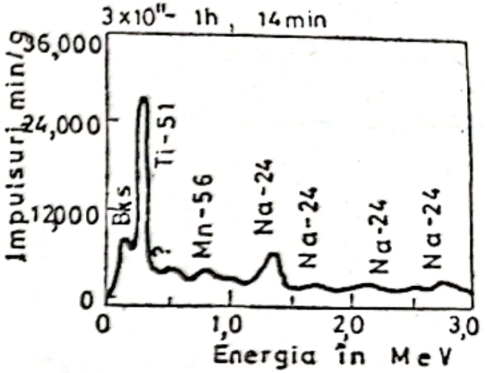
Fig. 82. Spectrul γ pentru fibre acrilice.

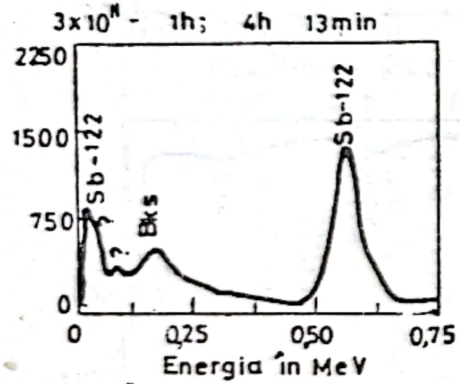
Scanned with OKEN Scanner

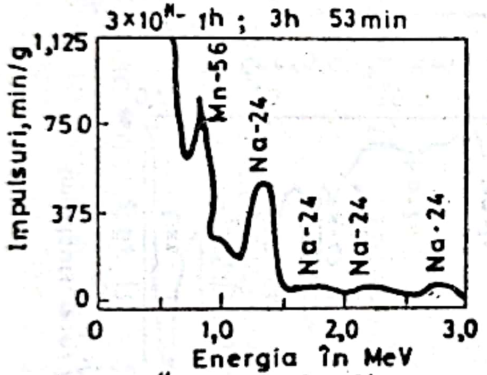


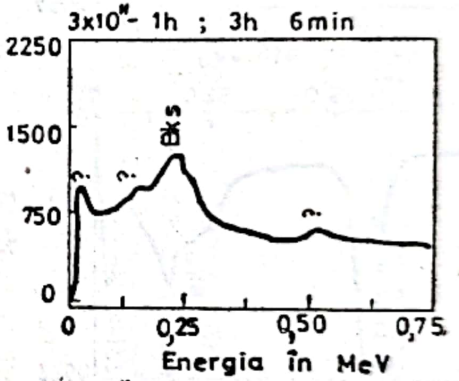


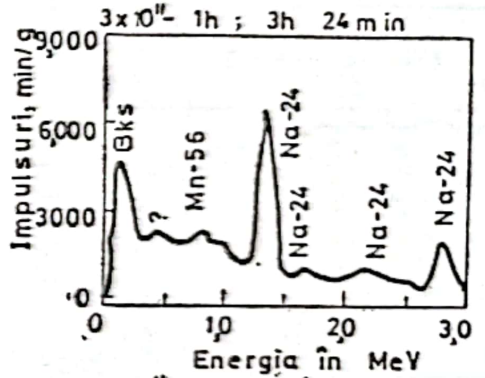


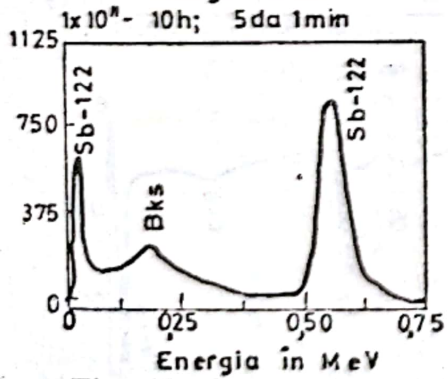












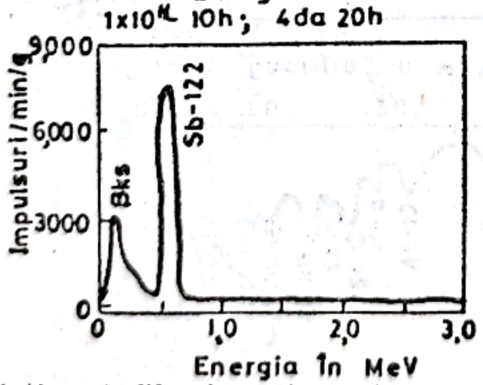
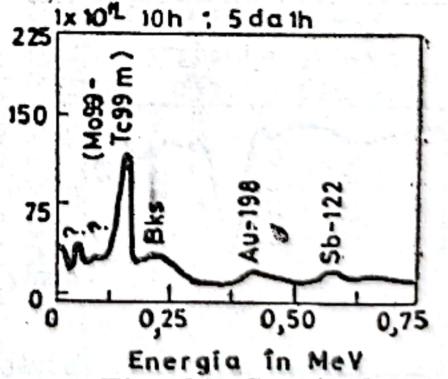


Fig. 83. Spectrul caracteristic al fibrei poliesterice.



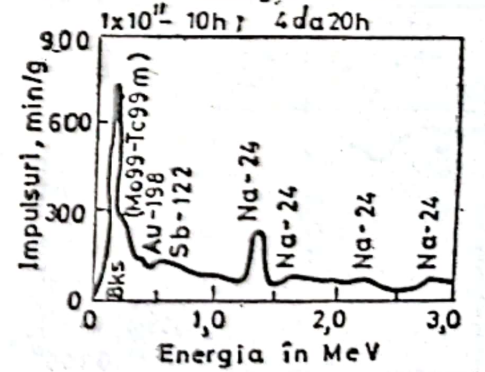
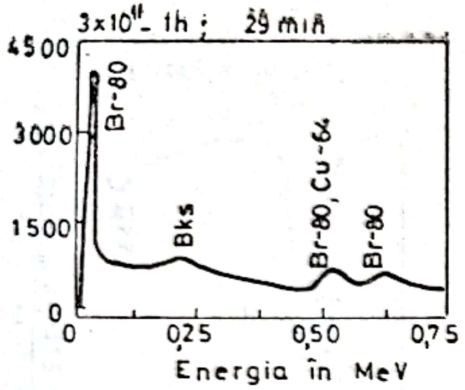
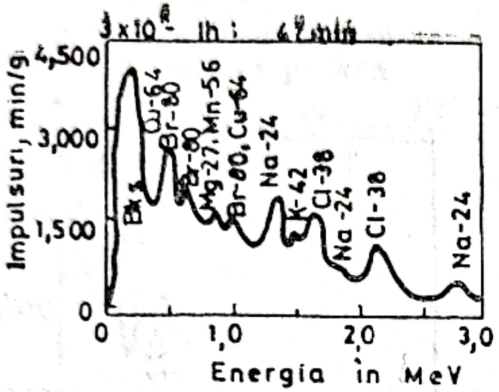
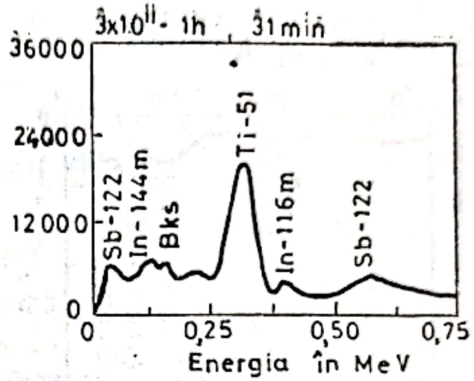


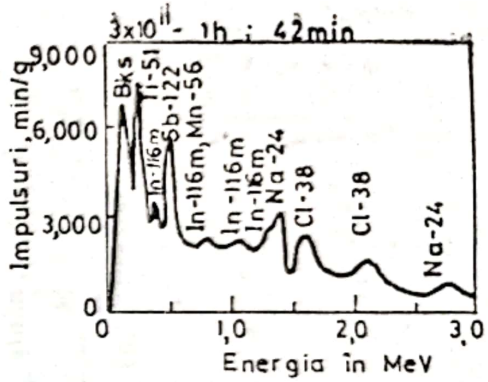
Fig. 84. Spectrul caracteristic al fibrei nylon.

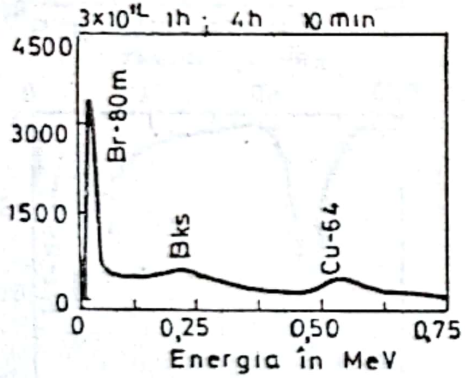
Scanned with OKEN Scanner

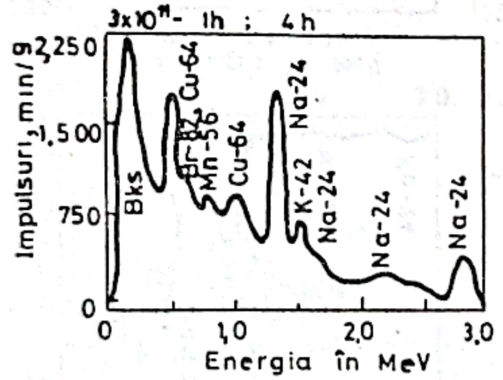


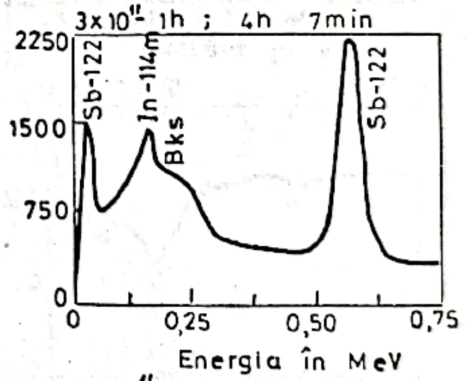


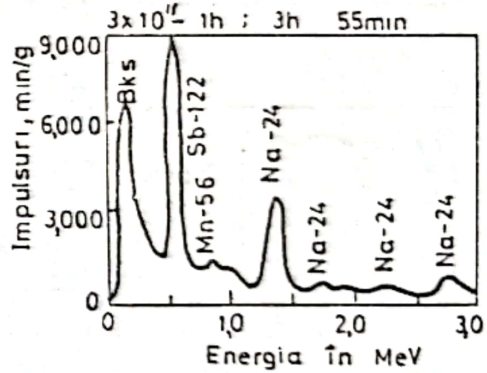


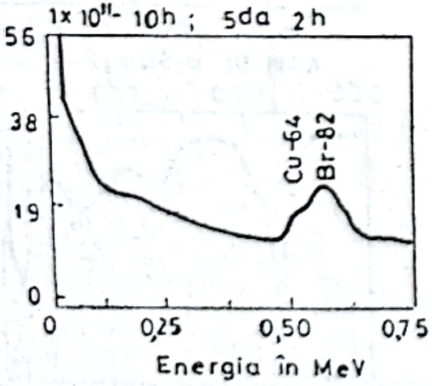


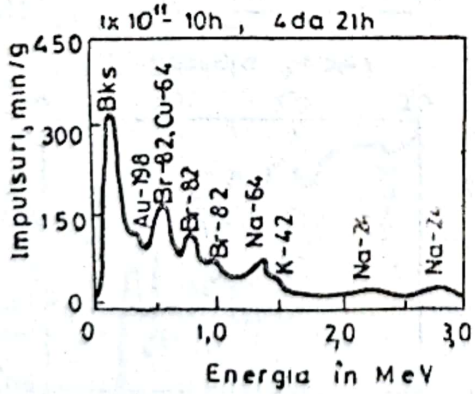


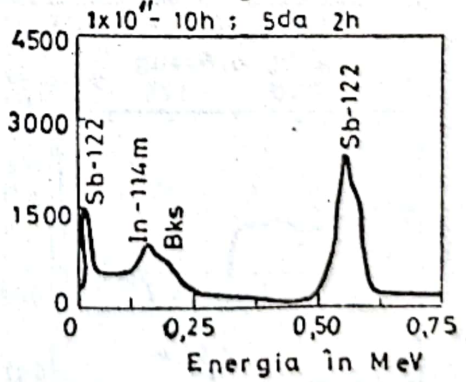












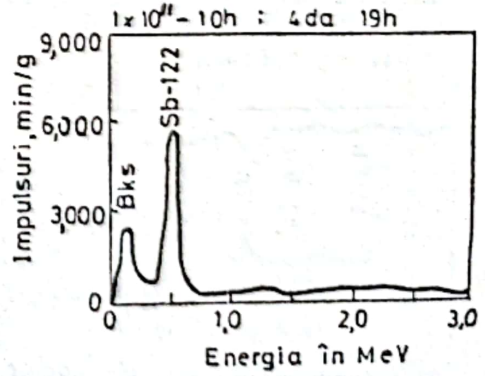


Fig. 85. Spectrul caracteristic al fibrei acetat.

Fig. 86. Spectrul caracteristic al fibrei viscoză filament

— permanenţă — elementul trasor să rămînă în fibră în cursul prelucrării;

— neinfluenţarea comportării — elementul trasor trebuie adăugat în proporţii care să nu afecteze comportarea fibrei în cursul filării, vopsirii, finisării.

Această metodă a „trasorilor posteriori" constă în introducerea voluntară într-un material a unui element stabil dar uşor activabil. Acestă tehnică poate fi utilizată şi pentru a marca, în mod invizibil, produse care vor putea fi identificate cu certitudine (posibilitatea de a recunoaşte „un lot" dintr-o fabricaţie curentă).

4. Metode calitative specifice de diferenţiere a tipurilor de fibre

După ce, prin reacţii premergătoare, se stabileşte dacă fibrele fac parte din grupa fibrelor naturale (vegetale sau animale) din grupa fibrelor obţinute prin procedee chimice din celuloză şi din substanţele proteice sau din grupa fibrelor sintetice, se procedează la analiza de identificare a felului fibrelor şi de precizare a unor eventuale particularităţi. Pentru aceasta se folosesc cunoştinţele pentru aspectul la microscop, comportarea faţă de unii reactivi ai bumbacului, inului etc.

a. *Bumbacul matur, bumbacul neajuns la maturitate şi bumbacul mort*

Aspectul microscopic. Fibrele de bumbac matur, se prezintă la microscop ca o panglică răsucită. Pe măsură ce fibra devine matură, peretele se îngroaşă, canalul se îngustează şi îşi modifică răsuciturile. O fibră de bumbac complet nematură are aspectul unei panglici subţiri care din loc în loc are îndoituri. Pereţii unei astfel de fibre sînt foarte subţiri. Fibra neajunsă la maturitate se deosebeşte prin răsucirea ei neuniformă şi prin lipsa de demarcaţie între pereţii şi canalul fibrelor. O fibră supramatură nu este răsucită, pereţii ei sînt groşi, iar canalul îngust. Această fibră are o secţiune transversală rotundă, iar fibra matură are o secţiune de forma unei boabe de fasole. Fibrele lipsite de maturitate au o secţiune de forma unui oval alungit, neregulat, cu atît mai turtit şi mai deformat cu cît fibra este mai puţin matură.

Scanned with OKEN Scanner

Reacții chimice și coloristice. Proba de bumbac se umezește cu apă distilată la fierbere, cu o soluție de 1,2% Diphenilechtrot 5 *BL* Grupa *I* (Geigy) și 2,8% Chlorantinlichtgrün *BLL* (Ciba), la un raport de flotă 1/40, timp de 15 minute se adaugă clorură de sodiu 2,5% și se tratează încă 15 minute apoi se spală proba cu apă rece se fierbe 30 s, se spală din nou cu apă rece, se stoarce bine și se usucă la aer. Fibrele de bumbac matur se vopsesc în roșu, iar cele nematurizate, în verde.

Reactivi: Diphenilechtrot 5 *BL* 1,2%, Clorantinlichtgrün BLL 2,8% și clorură de sodiu 2,5%.

De asemenea, în proba de vopsire cu Indantrhenbrillantviolet RK, bumbacul normal se colorează în violet puternic, iar cel mort nu se colorează. Condițiile de vopsire: 2% colorant, 6 ml hidroxid de sodiu 30% la 1 l flotă, 4 g/l hidrosulfit de sodiu și 20 g/l sulfat de sodiu.

b. *Bumbacul brut și bumbacul albit*

Bumbacul albit nu poate fi diferențiat de cel nealbit prin aspectul la microscop al secțiunii transversale și longitudinale. Diferențierea se poate face numai pe baza gonflării deosebite, prin imersarea fibrelor într-o soluție de cuproxam. Prin introducerea fibrelor brute în soluție de cuproxam, cuticula plesnește în unele locuri, deoarece nu se dizolvă, iar stratul celulozic se umflă. La bumbacul albit, lipsind cuticula, umflarea celulozei se face uniform, fără a se forma inele perlate și lumenul apare vizibil.

Reactivi: soluție de cuproxam.

c. *Bumbacul mercerizat și bumbacul nemercerizat*

Aspectul microscopic. Fibrele mercerizate de bumbac nu mai prezintă răsuciri de forma tirbușonului, devin rotunde. Imaginea microscopică a bumbacului mercerizat în secțiune longitudinală, seamănă cu imaginea mătăsii, avînd forma de baghete cilindrice și lucioase. Secțiunea transversală este mai rotunjită, iar lumenul este mai îngustat.

Reacții chimice. Prin proba cu iod-iodură de potasiu, mostra de analizat se tratează timp de 3 minute, fără înmuiere prealabilă, într-o soluție care conține 4 g iod și 6 g iodură de potasiu în 100 ml apă. După 3 minute se scoate din soluție și se introduce în apă rece.

Scanned with OKEN Scanner

Probele care, chiar după o înmuiere de 10 minute își menţin îndeajuns culoarea albastră, sînt mercerizate. Bumbacul nemercerizat rămîne alb.

În proba cu soluţie iod-clorură de zinc se introduce proba de analizat timp de 3 minute în soluţie de iod-clorură de zinc şi apoi se spală bine cu apă distilată. Bumbacul mercerizat îşi menţine culoarea albastră-neagră, 10 minute. Intensitatea culorii serveşte la determinarea gradului de mercerizare.

Reactivi: soluţie de iod-clorură de zinc (se dizolvă 1 g de iod şi 5 g iodură de potasiu în 18 ml apă, la care se adaugă apoi 30 g clorură de zinc, dizolvată în 100 ml apă). Hübner a modificat metoda de lucru cu iod-clorură de zinc.

A dizolvat 1 g iod şi 20 g iodură de potasiu în 100 ml apă şi separat a dizolvat 280 g clorură de zinc în 300 ml, apă apoi a făcut trei amestecuri în aşa fel ca fiecare să conţină 100 ml clorură de zinc. În primul amestec a introdus 1—5 picături iod-iodură de potasiu, în amestecul al doilea 10 picături şi în al treilea pînă la 20 picături de iod-iodură de potasiu. A imersat probele de analizat în aceste soluţii şi a observat că, cu cît gradul de mercerizare a bumbacului este mai înaintat, cu atît se obţin culori albastru mai intens, chiar cu cantităţi mici de iod.

Proba cu albastru de metilen. Se introduce proba timp de 10 minute într-o soluţie de albastru de metilen şi carbonat de sodiu. Apoi se introduce într-o soluţie care conţine 10 ml hidroxid de sodiu 2—4 picături de iod-iodură de potasiu 20%.

Se fierbe şi se introduce într-o soluţie rece de hidroxid de sodiu 10%. Bumbacul mercerizat se colorează roşu, iar cel nemercerizat în albastru.

Reactivi: albastru de metilen 0,01%, carbonat de sodiu 0,5%, hidroxid de sodiu 10%, iod-iodură de potasiu 20%.

d. *Bumbacul, inul şi cînepa*

Pe lîngă examinarea microscopică, se pot aplica şi unele probe speciale.

Proba cu acid rozolic. Se imersează proba de analizat într-o soluţie de acid rozolic şi apoi într-o soluţie de carbonat de sodiu. Bumbacul nu se colorează, iar inul, cînepa şi iuta se colorează în roşu.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: acid rozolic 1% și carbonat de sodiu 20%.

Proba cu cianină. Proba se introduce pentru cîteva minute într-o soluție alcoolică de cianină la temperatura de 50°C. Apoi se spală cu apă și se introduce într-o soluție de acid sulfuric. Bumbacul nu se colorează, iar inul se colorează în albastru pronunțat.

Reactivi: acid sulfuric 10% și soluție alcoolică de cianină (soluție saturată la rece, de albastru de chinolin (cianin) în alcool de 96% se diluează cu puțină apă și cu glicerină dublu distilată, în cantitate egală cu 1/3 din volum).

Proba cu albastru de metilen. Proba de analizat se tratează timp de 20 minute la rece și cîteva minute la temperatura de 80°C cu soluție de albastru de metilen. Se spală proba cu apă fierbinte, pînă cînd nu se mai colorează. Prin această probă inul se colorează mai intens decît bumbacul.

La această încercare trebuie păstrate cu multă rigurozitate condițiile indicate și se recomandă a se trata concomitent și o probă etalon.

Reactivi: albastru de metilen 1%.

Proba cu fuxină. Proba de analizat se tratează timp de o oră la rece cu fuxină, după care se spală cu multă apă distilată. Bumbacul se colorează în roșu slab, iar inul mult mai intens.

Reactivi: soluție de fuxină (0,01 g fuxină se dizolvă într-un amestec format din 30 ml alcool etilic și 30 ml apă distilată).

Proba cu sulfat de cupru. Proba se ține timp de 10 minute într-o soluție de sulfat de cupru. Se spală puternic cu apă și apoi se introduce într-o soluție de ferocianură de potasiu. Bumbacul rămîne practic incolor, iar inul se colorează în roșu.

Reactivi: sulfat de cupru 10% și ferocianură de potasiu 10%.

Proba cu ulei. Se bazează pe proprietatea inului de a absorbi uleiul in cantitate mai mare decît bumbacul.

Proba de analizat se impregnează cu ulei vegetal, iar surplusul se absoarbe cu hîrtie de filtru. Inul devine transparent. Cînd lumina cade deasupra lui, culoarea se închide, iar cînd lumina trece

Scanned with OKEN Scanner

prin probă, culoarea se deschide. La bumbac, dacă lumina cade deasupra lui, culoarea se deschide, iar dacă lumina trece prin el, culoarea se închide.

Proba cu acid sulfuric. Proba căreia i s-au îndepărtat substanţele însoţitoare provenite din procesul tehnologic, se tratează timp de 1—2 minute cu acid sulfuric concentrat. Apoi se usucă, se spală cu apă şi se introduce într-o soluţie de hidroxid de amoniu şi se usucă. Bumbacul se dizolvă formînd o pastă gelatinoasă, care prin spălare se elimină, iar inul se schimbă numai foarte puţin.

Reactivi: acid sulfuric concentrat p.a. şi hidroxid de amoniu 10%.

Proba de luminiscenţă. Proba de îmbibă cu o soluţie de sulfat de o-oxichinolină se spală şi se tratează din nou cu soluţie de carbonat de sodiu. Proba, încă umedă, se examinează în lumină ultravioletă filtrată. Inul străluceşte galben-deschis, iar bumbacul mercerizat şi nemercerizat violet-închis.

Reactivi: sulfat de o-oxichinolină 5% şi carbonat de sodiu 5%.

e. *Bumbacul şi capocul*

În secţiune longitudinală, fibra de capoc apare cilindrică, netedă, cu pereţi subţiri. În secţiune transversală este aproape rotundă, cu pereţi subţiri. Cu reactivul Vétillard (de văzut mai departe), dă o coloraţie galbenă de sulf, uniformă, fără striaţii, dar prezintă din loc în loc bule de aer incluse.

Bumbacul are aspectul descris la microscop (în capitolele anterioare), iar reactivul Vétillard îl colorează în albastru-deschis.

Proba Vétillard. Se aşază fibrele pe o lamă la microscop şi se adaugă o picătură de soluţie iod-iodură de potasiu. După 5 minute de contact, excesul de reactiv se absoarbe cu o hîrtie de filtru, se adaugă apoi două picături de reactiv Vétillard şi după 30 s se absoarbe excesul de reactiv cu hîrtie de filtru; se adaugă o nouă picătură şi lama se examinează apoi la microscop.

Reactivi: soluţie de iod-iodură de potasiu (iodură de potasiu 0,1 g, iod 0,08 g şi apă distilată 10 ml), reactiv Vétillard (glicerină 20 m, apă distilată 20 ml şi acid sulfuric concentrat 30 ml; se adaugă acidul puţin cîte puţin, agitînd sub un curent de apă rece).

Scanned with OKEN Scanner

Proba cu verde malachit-roşu oxamin. Se tratează proba mai întîi într-o soluţie neutră de verde malachit timp de 15—20 minute, iar după spălare cu apă fierbinte se tratează din nou 15—20 minute, într-o soluţie amoniacală de roşu oxamin. Se spală cu apă caldă. Bumbacul se colorează în roşu-violet, iar capocul în verde-închis murdar.

Reactivi: soluţie verde malachit 1% şi soluţie de roşu oxamin 1%.

Proba cu cuproxam. Prin tratarea amestecului de capoc cu bumbac cu soluţie de cuproxam, timp de 3 ore la rece, fibrele de capoc nu se dizolvă, iar cele de bumbac se dizolvă.

Reactivi: soluţia cuproxam (50 g sulfat de cupru cristalizat se dizolvă în 300 ml apă distilată, prin încălzire pe baia de apă; în soluţia răcită se adaugă, în picături, amoniac concentrat, pînă ce precipitatul format începe să se dizolve; oxidul de cupru amoniacal astfel obţinut se filtrează, se spală bine şi se dizolvă cu cantitatea minimă necesară de amoniac 25%; se recomandă a se executa dizolvarea într-un vas mai mare sub agitare şi răcire; soluţia astfel obţinută, conţinînd 20 g cupru/l, trebuie păstrată într-un loc întunecos, şi răcoros).

Se recomandă a se folosi soluţia proaspătă. Se obţine o soluţie durabilă şi cu efect mai bun, dacă se expune pilitura de cupru, în acelaşi timp, acţiunii aerului şi amoniacului. Pentru aceasta, într-un vas umplut cu pilitură de cupru şi soluţie de amoniac 25%, menţinut tot timpul la temperatură scăzută, prin răcire cu gheaţă, se barbotează aer cu amoniac lipsit de bioxid de carbon. Cu cît durează mai mult barbotarea, cu atît concentraţia în cupru va fi mai mare. După o tratare de 20—30 minute, conţinutul de cupru devine 0,6—0,7%, iar după 2 ore, de 3%. Soluţia cu un conţinut de 3% cupru şi 16,5% amoniac duce la dizolvarea rapidă a bumbacului.

Proba cu iod-clorură de zinc. Prin tratarea probei cu iod-clorură de zinc, capocul se colorează în violet, iar bumbacul în galben.

Reactivi: soluţie iod-clorură de zinc (se dizolvă 20 g clorură de zinc în 10 ml apă, la care se adaugă 0,1 g iod şi 2,1 g iodură de potasiu, dizolvate în 5 ml apă: după decantarea şi filtrarea soluţiei obţinute se mai adaugă un cristal de iod sau puţină glicerină şi se păstrează la un loc întunecos).

Scanned with OKEN Scanner

f. *Bumbacul, fibrele viscoză, cupro și acetat*

Aspect microscopic. În secțiunea longitudinală, fibra de viscoză are striații longitudinale foarte dese; secțiunea transversală este o linie cu ondulații mici, care formează un contur apropiat de forma unui cerc sau a unui oval. Fibra de acetat, în secțiune longitudinală are striații mai rare. Secțiunea transversală are forma neregulată, cu un contur puternic ondulat. Fibra cupro are o suprafață netedă, iar în secțiune transversală o circumferință aproape perfectă.

Aspectul la microscop al bumbacului a fost descris în capitolele anterioare.

Reactivi: soluție de iod-iodură de potasiu (se dizolvă 20 g iod în 100 ml soluție saturată la rece de iodură de potasiu din 150 g iodură de potasiu dizolvată în 100 ml apă).

Probă cu iod-iodură de potasiu. Se înmoaie materialul de cercetat, timp de cîteva minute, într-o soluție iod-iodură de potasiu și apoi se spală cu apă distilată. Bumbacul se colorează în albastru, pînă la albastru-negru, iar fibrele viscoză și cupru se colorează în negru; fibrele acetat se colorează în galben.

Proba Vétillard. Se așază proba de încercat pe o lamă microscopică, se umezește cu cîteva picături din soluția de iod, îndepărtînd surplusul după 5 minute de contact cu hîrtie de filtru. Se adaugă apoi 1—2 picături de soluție de glicerină în acid sulfuric. Fibrele cupro se colorează în albarstru-deschis, viscoza se colorează în albastru-închis, iar fibrele acetat se îngălbenesc

Reactivi: reactivul Vétillard.

Proba cu fuxină. Prin tratarea probei de analizat, timp de o oră, la rece cu soluție de fuxină și prin spălare cu apă distilată, bumbacul se colorează în roșu slab, fibrele cupro și viscoza, tratate special, dau un colorit roz; viscoza, viscoza animalizată sau tratată cu rășini sintetice, precum și fibrele acetat dau un colorit roșu pronunțat. Se recomandă la această probă, să se efectueze o mostră etalon împreună cu celelalte probe.

Reactivi: soluție alcoolică de fuxină (0,1 g fuxină se dizolvă în alcool etilic de 45%).

Scanned with OKEN Scanner

Prba Savereux. Se tratează proba timp de 1 minut cu soluţia *A* la fierbere şi se spală cu apă distilată. Bumbacul se colorează în violet, viscoza în violet-roşcat, fibrele cupro în roşu-închis, fibrele acetat în portocaliu.

Reactivi: soluţie *A*: din amestecul de 25 g albastru xilen *AF* dublu concentrat, 5 g eosină, 5 g Directscharlach 4 *BS*, 2 g Orangeacetat *R*, se iau 0,5 g şi se dizolvă în 250 ml apă, apoi se încălzeşte la fierbere.

g. *Capocul şi fibrele liberiene*

Aspectul la microscop. Capocul apare sub formă de fibră cilindrică, unicelulară, de 15—20 mm şi chiar de 30 mm lungime. La proba Vétillard dă o coloraţie galben-sulf, uniformă, fină, apărînd la microscop sub aspectul unei benzi galbene, fără striaţii, dar prezentînd din loc în loc bule de aer.

Inul este alcătuit din fibrile izolate sau reunite în mici fascicule, care pot fi dezlipite prin frecare între degete sau cu ajutorul unui ac de histologie. Are ambele extremităţi ascuţite. Secţiunea transversală este poligonală, dantelată. La proba Vétillard se colorează în albastru.

Cînepa, este constituită din fibrile reunite în fascicule care se pot dezlipi numai prin fierbere într-o soluţie de carbonat de sodiu, fiind puternic sudate printr-un ţesut lignificat. Prezintă pe toată lungimea canale, din care se desprind adesea fibrele. Fibrele elementare (celulele) sînt puternic striate longitudinal şi transversal. Secţiunea transversală este sub formă de poligoane regulate, cu o deschizătură centrală liniară avînd una sau mai multe ramificaţii.

La proba Vétillard, aceste fibre se colorează în albastru-verzui; secţiunea transversală este albastră sau violacee, iar poligoanele din care sînt formate sînt totdeauna circumscrise într-o bordură de ţesut lignificat, în galben, care permite deosebirea de in. De remarcat că această deosebire se atenuează pînă la dispariţie la fibrele care au suferit uzură sau care au fost albite sau spălate.

Iuta este constituită din fascicule de fibre (ca şi cînepa) care se pot desface numai după fierbere cu carbonat de sodiu. Fibra are marginea ondulată şi prezintă un canal central gol, extremităţile fiind late şi rotunjite.

Secţiunea transversală este poligonală, cu laturile rotunjite, cavitatea centrală este foarte neregulată. La proba Vétillard, aceste fibre se colorează în galben-închis, apoi în brun. Aceeaşi coloraţie o obţine şi secţiunea transversală.

Scanned with OKEN Scanner

Ramia se prezintă sub formă de fibre cu lungimea de 60—250 mm, izolate, sau în fascicule cu cîteva fibre, în benzi destul de neregulate, pe parcursul secţiunii longitudinale. Extremităţile sînt în formă de spatule sau de vîrfuri de sabie, uneori bifurcate. La proba Vétillard, fibrele prezintă o coloraţie albastră sau violetă; conţinutul canalului se colorează în galben cu foarte fine granulaţii albastre.

Manila şi sisalul se deosebesc în secţiune transversală. Cea mai mare parte a fasciculelor de manila sînt aproape circulare, în timp ce, cele de sisal sînt în formă de semilună (uneori ovale).

Soluţia de fluoroglucină şi acid clorhidric, colorează iuta puternic lignificată, în roşu intens şi cînepa în roz-pal; inul nu se colorează. Cu sulfat de anilină, iuta dă o coloraţie galbenă intensă, avînd cea mai mare afinitate faţă de coloranţii bazici.

Reactivi: soluţie de fluoroglucină în acid clorhidric (se dizolvă 2 g fluoroglucină în 100 ml alcool, la care se adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat) şi sulfat de anilină 10%.

Proba Cross-Bewan. Se tratează fibrele cu soluţia Cross-Bewan timp de 1 minut la rece. Iuta înmuiată în această soluţie, se colorează în albastru. Soluţia Cross-Bewan: amestec de fenicianură de potasiu 0,1 *n* cu clorură ferică 0,1 *n*, în proporţie de 1 : 1.

Proba cu cianină. Se tratează mostra de analizat cu soluţia fierbinte de cianină. Peretele exterior lignificat al cînepei se colorează în verde-albastru în timp ce peretele celular al inului rămîne incolor. Cercetînd cînepa, în secţiune, se constată că şi al doilea perete celular se colorează.

Soluţii: soluţie de cianină: (se amestecă la rece un volum de soluţie saturată de cianină (albastru chinolin) în alcool cu puţină apă şi 1/3 din volum glicerină pură).

h. *Fibrele cupro, viscoză şi acetat.*

Celofibrele se deosebesc în primul rînd de fibrele continue de viscoză, cupro şi acetat prin analize fizico-mecanice. La celofibră se pot stabili anumite lungimi de fibre (lungimea stapelului). Din punct de vedere chimic, celofibra viscoză se comportă la fel ca fibra continuă viscoză. Următoarele reacţii, sînt caracteristice numai pentru a se stabili proveniența şi forma celofibrelor şi a fibrelor continue corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Fibrele acetat. La microscop nu pot fi diferențiate, atît în secțiune longitudinală cît și în secțiune transversală. Cu soluția de acid sulfuric iodat fibrele acetat se colorează în galben intens, rezistent la spălat, iar fibrele viscoză și cupro se colorează în albastru.

Acidul acetic glacial dizolvă fibrele acetat. Evaporînd soluția, rămîne o peliculă subțire. Fibrele acetat colorate se saponifică parțial și deci se dizolvă parțial.

Proba cu acid acetic. Se saponifică cu precauție fibrele acetat, astfel: se înmoaie proba în 20 ml apă, la care se adaugă 30 ml hidroxid de sodiu normal și se încălzește pe baia de apă timp de o oră, la temperatura de 50—60°C. Cea mai mare parte a fibrelor acetat se saponifică. Soluția alcalină se neutralizează cu o soluție de acid clorhidric 0,5 *n* în așa fel ca adăugînd o picătură de hidroxid de sodiu, aceasta să rămînă alcalină. Soluția se filtrează. Se spală cu apă fierbinte de mai multe ori și materialul rămas pe filtru se usucă complet. Pentru eliminarea clorurii de sodiu de pe fibrele acetat, se tratează de trei ori cu cîte 2 ml alcool absolut; extractele alcoolice se reunesc și se distilă. Reziduul uscat, rămas în balon după distilare, se împarte în două părți: pe o porțiune se va încerca reacția cu iod-lantan, iar pe o porțiune, a doua, reacția cu formiat de uranil.

Reactivi: acid sulfuric-iodat (se dizolvă 1 g iodură de potasiu în 25 ml apă, se saturează soluția de iod, se diluează cu apă la 20—50% adăugînd același volum de acid sulfuric concentrat) și acid acetic glacial.

Diferențierea fibrelor acetat 2½ și triacetat. Aspectul la microscop nu permite diferențierea acestor fibre. Se folosește comportarea diferită la dizolvare. Solvenții care permit această diferențiere, sînt: clorura de metilen la rece, care dizolvă fibrele triacetat, nu dizolvă fibrele acetat 2½ și etilendiaminhidrat care dizolvă, la rece, după 5 minute, fibrele acetat 2½ și numai la fierbere, fibrele triacetat.

Reactivi: clorură de metilen p.a. și etilen diaminhidrat p.a.

Reacții specifice fibrelor acetat saponificate. Deoarece suprafața fibrelor acetat 2½ (saponificate) este constituită din celuloză

Scanned with OKEN Scanner

pură, acestea se colorează cu Neocarmin *W* în roz, ca și fibrele viscoză.

Cu soluție iod-clorură de zinc, stratul saponificat se colorează în albastru.

Reactivi: iod-clorură de zinc și Neocarmin *W*.

La proba cu iod-lantan reziduul obținut, după extracția fibrei în alcool, se dizolvă în 2 ml apă distilată, se adaugă 1 ml soluție de azotat de lantan și se amestecă apoi cu 1 ml soluție de iod și 0,2 ml amoniac. Fibrele acetat $2^1/_2$ se colorează albastru-roșu, care dispare după un timp îndelungat.

Prin reacția cu formiat de uranil, precipitatul uscat obținut după extracția cu alcool se dizolvă într-o cantitate minimă de apă (0,3 ml) din care se așază o picătură pe o lamă microscopică și se adaugă o picătură de formiat de uranil. Se acoperă cu a doua lamă de microscop și se poate observa, în cazul fibrelor acetat, forma caracteristică de tetraedru a uranilacetatului de sodiu. Aceasta este o reacție specifică.

În proba cu acid sulfuric și alcool etilic, după saponificarea fibrei acetat, soluția se filtrează, se distilă, reziduul uscat se acidulează cu acid sulfuric diluat și se adaugă apoi alcool etilic și acid sulfuric concentrat. Se degajă mirosul caracteristic al acetatului de etil, în soluție.

În proba cu clorură ferică, se face extracție la temperatura de 60°C a fibrelor acetat cu apă distilată. Prin adăugarea de clorură ferică, se obține o coloratie roșie la rece, iar la cald se obține un precipitat roșu-închis.

Reactivi: hidroxid de sodiu normal, acid clorhidric 0,5 *n*, alcool etilic absolut, azotat de lantan 5%, iod 0,02 *n*, amoniac normal, formiat de uranil (1 g formiat de uranil se dizolvă în 8 ml apă și 1 ml acid formic pur) și clorură ferică 5%.

Diferențierea fibrelor viscoză de fibrele cupro. În secțiune longitudinală, fibrele cupro apar netede și fără structură. Secțiunea transversală este rotundă. Fibrele matisate se recunosc prin punctarea fină care se observă destul de bine în secțiune longitudinală.

Fibrele viscoză, în secțiune longitudinală, prezintă striațiuni longitudinale. Secțiunea transversală este rotundă, cu marginile zdrențuite. Matisarea se recunoaște printr-o punctare fină a fibrei.

Fibrele cupro conțin totdeauna urme de cupru, care permit identificarea lor cu amoniac, ferocianură de potasiu sau cu dietil-ditiocarbamat de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

Prin metoda cu amoniac se calcinează 3—5 g fibre cupro. Cenușa obținută se dizolvă în 10 ml acid clorhidric concentrat, se alcalinizează soluția obținută cu amoniac 10% pînă la reacție alcalină (față de turnesol). Soluția se aduce la fierbere și precipitatul format se filtrează. În cazul unei cantități mari de cupru se produce o colorație albastră a soluției.

Reactivi: acid clorhidric concentrat p.a. și amoniac 10% p.a.

Prin metoda cu ferocianură de potasiu se calcinează 4—5 g fibre. Reziduul se dizolvă în 3—4 ml acid azotic. Se adaugă 1 ml acetat de amoniu și 0,5 ml ferocianură de potasiu. În prezența cuprului se formează o colorație brună-roșcată de ferocianură de cupru.

Reactivi: acid azotic 10%, acetat de amoniu 10% și ferocianură de potasiu 5%.

Prin reacția Clark-Jones se calcinează 4—5 g fibre, se dizolvă reziduul obținut în acid azotic, se aduce la reacția alcalină cu amoniac, se ajustează apoi la $pH=5$ cu acid sulfuric și se adaugă 0,5 g persulfat de amoniu, 1 ml dimetilglioximă (soluție alcoolică saturată), 0,5 ml azotat de argint soluție 0,5% și 1 ml piridină, soluție apoasă 10%.

Prin agitare, în prezența cuprului, apare o colorație violetă-roșcată (culoarea permanganatului 0,01 *n*).

Prin metoda cu dietilditiocarbamat de sodiu se calcinează 3—5 g țesătură, se dizolvă reziduul în 10 ml acid clorhidric concentrat, se alcalinizează cu amoniac 10% (față de turnesol), se diluează cu 50 ml apă distilată și se adaugă 2 ml dietilditiocarbamat de sodiu. O colorație galbenă-brună indică prezența cuprului.

Reactivi: acid clorhidric p.a., amoniac 10% p.a. și dietilditiocarbamat de sodiu 0,1%.

Reacții specifice pentru fibrele viscoză. Proba cu sulfură de carbon: 5 g viscoză se introduc într-un flacon iodometric cu 10—15 ml sulfură de carbon. Se închide bine cu dopul cu șlif și se agită timp de 1/2 oră. Din această soluție se introduc apoi 10 ml într-un alt flacon iodometric cu șlif, care are o picătură de mercur. Se agită din nou în cazul în care există sulf liber; picătura de mercur capătă o suprafață de culoare cafenie.

Picătura de mercur cu suprafața cafenie se așază pe o sticlă de ceas, se evaporă sulfura de carbon și se adaugă o picătură de soluție iodazidă. Picătura de mercur va fi înconjurată de o coroană de azot, compusă din bule mari.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: sulfură de carbon p.a., iodazidă (2 g azotit de sodiu se adaugă la 100 ml iod 0,1 *n*) și mercur p.a.

Proba cu acetat de plumb. 5 g viscoză se introduc într-un Erlenmayer, cu 100 ml apă distilată și 3 ml acid sulfuric concentrat, a cărui gură este acoperită cu o sticlă de ceas, pe fundul căreia este așezată o hîrtie de filtru îmbibată în soluție de acetat de plumb. Flaconul se menține pe baia de apă timp de 4 ore. Sulful colorează hîrtia de filtru de la cafeniu la negru, în funcție de cantitatea de sulf existentă. Diferențierea fibrelor viscoză de fibrele cupro se mai poate face și prin reacții de culoare.

Reactivi: soluție alcalină de plumb (se dizolvă 2 g acetat de plumb în 50 ml apă și se adaugă 30 ml hidroxid de sodiu 6%).

Proba cu coloranți de anilină. Se folosesc anumiți coloranți în acest scop, de exemplu, Negrunaftilamină *4B* colorează viscoza în mediu neutru, în albastru-deschis, iar fibrele cupro în albastru-închis. Soluția de 1% albastru Solamin *FF* colorează viscoza mult mai închis decît fibrele cupro. Vopsind ambele feluri de fibre timp de 2 minute la temperatura de 20°C cu un colorant Sirius, în prezența sulfatului de sodiu, fibrele cupro se colorează mult mai închis decît viscoza.

Roșul Ruteniu (soluție apoasă 0,1%) colorează în 12 ore, viscoza (în roz) și nu schimbă culoarea fibrelor cupro.

Proba Rhodens: 2 g de probă se introduc în 50 ml reactiv Rhodens. Prin încălzire, soluția se va colora cafeniu-deschis în prezența viscozei și în cenușiu în prezența fibrelor cupro.

Reactivi: reactivul Rhodens (soluție alcalină de argint) care se prepară dizolvînd 1 g azotat de argint în 100 ml apă și adăugînd apoi tiosulfat de sodiu 4%, pînă cînd se dizolvă precipitatul format. Se adaugă apoi 100 ml hidroxid de sodiu 4%, se încălzește soluția la fierbere și se filtrează într-o sticlă brună.

Proba cu picrocarmin S. Se tratează proba, timp de 2—3 minute cu soluție de picrocarmin, apoi se spală cu apă distilată. Viscoza se va colora în roz, iar cupro în roșu-portocaliu.

Prepararea soluției de picrocarmin *S:* se dizolvă 2 g acid carminic pur în 10 ml apă distilată, la care se adaugă amoniac concentrat, pînă cînd culoarea soluției se schimbă din roșu-deschis în roșu-albăstrui. Soluția se încălzește pe baia de apă, pînă la dispariția mirosului de amoniac. Se adaugă apoi 50 ml acid picric 3%,

Scanned with OKEN Scanner

neutralizat cu cca 7,5 ml amoniac. Soluţia se acidulează cu acid clorhidric 15% se adaugă apoi 100 ml apă.

Proba de umflare cu hidroxid de sodiu. Se tratează fibrele, timp de 30 minute cu hidroxid de sodiu 20%, la temperatura de 25°C; se observă o schimbare a lungimii lor. Fibrele cupro se alungesc continuu, în timp ce fibrele Lanussa (viscoza) se contractă.

i. *Mătasea, fibrele viscoză, cupro şi acetat*

Aspectul la microscop nu permite diferenţierea mătăsii de fibrele obţinute prin procedee chimice din celuloză, deoarece atît secţiunea longitudinală cît şi cea transversală, sînt asemănătoare.

Proba cu iod-iodură de zinc. Se picură soluţie de iod-iodură de zinc peste fibrele aşezate pe o placă de porţelan. După 5 minute se observă coloraţia. Mătasea se colorează în galben, iar fibrele viscoză cupro şi acetat în violet-roşcat.

Soluţie: iod-iodură de zinc, pentru prepararea căreia se dizolvă 1 g iod şi 5 g iodură de potasiu în 18 ml apă, la care se adaugă apoi 30 g clorură de zinc dizolvată în 10 ml apă.

Proba cu reactivul Millon. Prin tratarea probei timp de 5 minute cu reactivul Millon, fibrele viscoza, cupro şi acetat se colorează în roz, iar mătasea în cafeniu-roşcat.

Reactivul Millon: 1 ml mercur se tratează cu 9 ml acid azotic fumans, apoi se adaugă 10 ml apă distilată; se recomandă să fie folosit proaspăt preparat.

Proba cu oxid de nichel amoniacal (reactivul Richardson). Mătasea se dizolvă în oxid de nichel amoniacal, iar fibrele viscoză, cupro şi acetat se umflă şi nu se dizolvă.

Soluţia de oxid de nichel amoniacal: 5 g sulfat de nichel cristalizat se dizolvă la fierbere în 100 ml apă şi se adaugă hidroxid de amoniu 25% pînă cînd se produce prepicitarea; precipitatul format se filtrează, se spală şi se dizolvă în 50 ml hidroxid de amoniu 12,5%.

Proba de glicerină cuprică, alcalină (reactivul Loewe). Glicerina cuprică alcalină, dizolvă mătasea la rece şi nu dizolvă fibrele viscoză, cupro, acetat, sau le dizolvă în măsură foarte redusă.

Soluţia de glicerină cuprică alcalină: se dizolvă 10 g sulfat de cupru cristalizat în 100 ml apă, la care se adaugă 5 g glicerină

Scanned with OKEN Scanner

pură. La această soluție se adaugă la rece și sub agitare continuă, atîta soluție de hidroxid de sodiu 20%, pînă cînd se dizolvă precipitatul format la început. La folosirea și prepararea soluției, trebuie evitată încălzirea ei, pentru a nu-și pierde efectul.

Proba cu soluție de hidroxid de sodiu 5%. Se tratează mostra timp de 15—20 minute cu soluție de hidroxid de sodiu 5%, începînd la rece și apoi încălzind pînă la fierbere. Mătasea se dizolvă, fibrele cupro și viscoză se umflă, iar fibrele acetat se saponifică.

Proba cu bicromat de potasiu. Acidul cromic și bicromații vopsesc mătasea în galben și nu vopsesc fibrele viscoza, cupro și acetat.

Proba de microdistilare, după Bentel. Proba de analizat se fixează între două lamele cu ajutorul unei pensete și se apropie de flacără. Mătasea neîngreunată se înmoaie și topindu-se emană gaze sub formă de bule. La locurile de încrucișare a fibrelor, se formează o spumă densă care lipește puternic lamelele. La această probă, substanța și volumul fibrelor viscoză, cupro și acetat, se schimbă foarte puțin. Masa lor rămîne solidă și nu formează bule. Locurile de încrucișare ale fibrelor rămîn pronunțate și lamelele nu se lipesc între ele. Mătasea îngreunată nu se topește, fibrele își mențin formele lor anterioare, apoi se desfac în bucăți mici, cu margini tăioase.

j. *Mătasea degomată și mătasea nedegomată*

Proba cu cianină. Sericina, tratată la rece cu o soluție de cianină, se colorează în albastru pronunțat, iar fibroina se colorează foarte slab sau de loc.

Proba cu amesctec de coloranți. Mostra se tratează cu soluția *A* la rece (compoziția ei a fost arătată mai înainte) timp de 3 minute, se introduce apoi 5 minute într-o baie cu apă distilată la temperatura de 50°C și se usucă. Mătasea degomată se colorează în roșu-carmin, iar cea nedegomată în roșu-închis.

k. *Celofibrele speciale, animalizate*

Fibrele celulozice, animalizate, spre deosebire de celelalte celofibre, se vopsesc în roșu-violet atît cu coloranți acizi (Vistralan, Cisalfa, Artilana, Fibramin), cît și cu Neocarmin *W* (ca și fibrele

Scanned with OKEN Scanner

celulozice). Pentru diferențierea fibrelor celulozice obișnuite, de cele animalizate, se utilizează proba de vopsire în două trepte cu Alizarin *B*.

Proba cu Alizarin B. Se vopsesc celofibrele la fierbere cu 0,2 g colorant și cu 1 ml acid sulfuric la litru de flotă; apoi fibrele se introduc într-o soluție ce conține 0,2 g colorant și 10 ml amoniac la litru. Fibrele celulozice animalizate nu se vopsesc prin această metodă, iar fibrele celulozice vegetale se vopsesc în baie acidă la nuanță mai închisă decît în baie alcalină.

Proba cu acid azotic. Fibrele celulozice animalizate, prin tratare timp de 2 ore cu acid azotic cu greutate specifică 1,39 se colorează în verde.

Reactivi: acid azotic 30%.

Proba cu reactivul Millon. Prin tratare cu reactivul Millon celofibrele animalizate se colorează în roz.

Reactivul Millon: 1 ml mercur se dizolvă în 9 mg acid azotic concentrat și se diluează cu 10 ml apă distilată.

Proba cu albastru de metilen. Prin tratarea fibrelor timp de 20 minute la rece și 5 minute la temperatura de 60—100°C cu albastru de metilen 0,1% și spălare cu apă distilată, se colorează în albastru pronunțat.

Reactivi: albastru de metilen 0,1%.

Proba cu verde malachit și roșu oxamin. Mostra se tratează mai întîi într-o soluție neutră de 0,1% verde malachit, timp de 15—20 minute, iar după spălare cu apă fierbinte se tratează din nou 15 minute cu o soluție de roșu oxamin. Viscoza animalizată se colorează în verde murdar.

Proba Savereux. Prin tratarea celofibrei animalizate, timp de 1 minut cu soluția *A*, se colorează în violet-roșcat.

Soluția *A:* se face un amestec de 25 g albastru xilen dublu concentrat, 5 g eosină, 5 g Directscharlach 4*BS* și 2 g Orangeacetat R. Din amestec se iau 0,5 g și se dizolvă în 250 ml apă.

Scanned with OKEN Scanner

Proba cu Neocarmin W. Proba se tratează cu alcool etilic, apoi se spală cu apă distilată şi se tratează timp de 5 minute cu o soluţie Neocarmin W. Se spală cu apă distilată, apoi se introduce într-o baie de amoniac. Viscoza animalizată se colorează în violet-roşcat.

l. *Lîna nouă şi lîna regenerată*

Fibrele de lînă regenerată, prezintă mari diferenţe de fineţe, capacitate de vopsire şi degradări mecanice sau chimice. Degradarea mecanică se recunoaşte uşor la microscop prin lipsa parţială a stratului de solzi şi prin apariţia capetelor sub formă de pensulă.

m. *Lîna şi mătasea*

Aspectul la microscop permite diferenţierea acestor fibre între ele. Fibra de lînă are stratul exterior subţire, format din celule subţiri, incolore, sub formă de plăcuţe, care sînt aşezate sub formă de solzi. În secţiune transversală este rotundă.

Mătasea degomată. În secţiune longitudinală se prezintă ca un filament izolat cu grosimea de 17—18 μ, cu striaţii fine longitudinale şi paralele cu axa filamentului. Secţiunea transversală este poliedrică, cu marginile rotunjite, neregulate şi fără lumen. Fibra nedegomată are secţiunea transversală, de forma unui oval neregulat, în interiorul căruia se văd două fibrile de mătase sub forma unor triunghiuri neregulate, cu unghiurile rotunjite; cu reactivul Vétillard mătasea degomată se colorează în brun.

Proba cu soluţia alcalină de plumb. Prin tratarea probei de analizat cu soluţie alcalină de plumb, la cald, timp de 20 minute, lîna se colorează de la cafeniu-deschis pînă la negru, iar mătasea nu dă nici o reacţie.

Soluţia alcalină de plumb: se dizolvă 2 g acetat de plumb în 50 ml apă, apoi se adaugă o soluţie care conţine 2 g hidroxid de sodiu, dizolvate în 30 ml apă.

Proba cu nitroprusiat de sodiu. Materialul de cercetat se tratează timp de 10 minute la fierbere cu hidroxid de sodiu, lîna se dizolvă, iar prin adăugare de cîteva picături de nitroprusiat de sodiu, soluţia se colorează mai mult sau mai puţin în roşu-violet, după cantitatea de sulf pe care o conţine. Aceasta este o reacţie caracteristică pentru sulf.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: hidroxid de sodiu 5% și nitroprusiat de sodiu 4%.

Proba cu acid sulfuric 80%. Prin tratare cu acid sulfuric 80%, la rece mătasea degomată, se dizolvă mătasea crudă mai încet, iar lîna nu se dizolvă de loc.

Reactivi: acid sulfuric 80%.

Proba cu soluție cuproxam. Soluția cuproxam dizolvă încet mătasea, iar lîna nu suferă nici o transformare.

n. *Lîna brută și lîna tratată cu clor*

Lîna tratată cu clor, are afinitate mai mare față de unii coloranți decît lîna brută. Astfel, albastrul de metilen, verdele malachit, roșul oxamin, indigo carmin, soluția alcoolică de fuxină, soluția clorură de zinc-iod, roșul ruteniu, nu vopsesc lîna brută, iar pe cea tratată cu clor o vopsesc în roșu intens. Modul de preparare a soluțiilor a fost arătat la capitolele anterioare.

o. *Lîna și fibrele viscoza, cupro, acetat*

Aceste materiale fibroase, pot fi diferențiate prin aspectul la microscop, cum a fost arătat mai înainte.

Proba cu picrocarmin S. Prin tratarea materialului fibros cu soluție de picrocarmin *S*, timp de 2—3 minute și prin spălare cu apă distilată, lîna se va colora în galben, viscoza în roz, iar fibrele cupro în roșu-portocaliu.

Proba cu Neocarmin B. Mostra se tratează timp de 2 minute cu Neocarmin *B* și se spală apoi cu apă distilată. Lîna brută nu se colorează în roșu, fibrele cupro în violet-albastru.

Proba cu amestec de coloranți. Mostra se tratează cu soluția *A* timp de 3 minute și se introduce într-o baie cu apă distilată la temperatura de 20°C, unde se menține timp de 5 minute. Lîna brută se colorează în roz-pal, viscoza în roșu carmin, viscoza animalizată în violet-pal, fibrele cupro în albastru-verzui și fibrele acetat în galben-portocaliu.

Soluția *A:* 2 g Diaminreinblau *FF*, 1 g Rodamin *B* extra, 0,2 g Bismarckbraun *FR* extra și 3 ml hidroixd de sodiu, 25% se dizolvă în 1 000 ml apă distilată.

Scanned with OKEN Scanner

Printr-o altă metodă, mostra de cercetat se tratează pe cît posibil împreună cu o mostră etalon la temperatura camerei, într-o soluţie care conţine 0,4 g Rhodamin *B*, 10% Diaminfeldgrün *KG*, 5% săpun, la un raport de flotă 1 : 30. Lîna brută se colorează în roşu-carmin, fibrele acetat în galben-portocaliu, iar fibrele viscoză şi cupro în cenuşiu-închis.

p. *Lîna şi fibrele cazeinice*

Fibrele de lînă pot fi diferenţiate de cele cazeinice prin identificarea formaldehidei.

Se fierbe proba timp de 30 minute cu acid sulfuric 10%, pentru a extrage formaldehida. Se iau apoi 5 ml din extractul acid, la care se adaugă 2 ml rezorcină, care a fost tratată cu 2 ml acid sulfuric concentrat. În prezenţa formaldehidei, se poate produce o coloraţie albastru-închis.

Reactivi: rezorcină şi acid sulfuric concentrat 10%.

Proba cu reactivul Dreaper. Se fierbe proba timp de 2 minute cu reactivul Dreaper, apoi se răceşte la temperatura de 70°C şi se menţine la această temperatură timp de 10 minute; după adăugarea de 5 ml acid acetic, lîna se colorează de la cafeniu pînă la negru, iar lanitalul (fibrele cazeinice), în galben.

Reactivul Dreaper: 2 g acetat de plumb se dizolvă în 50 ml apă şi se amestecă cu 30 ml soluţie 0,5% hidroxid de sodiu; soluţia se aduce la fierbere şi în timpul răcirii pînă la temperatura de 60°C se adaugă 0,3 g fuxină, în 5 ml alcool, apoi se completează la 100 ml.

Proba cu Neocarmin B. Mostra se tratează timp de 2 minute cu Neocarmin *B* şi se spală cu apă distilată. Lîna brută nu se colorează iar lanitalul se colorează în roz.

r. *Fibrele din substanţe proteice, obţinute prin procedee chimice*

Aceste fibre, obţinute prin procedee chimice, au aceeaşi comportare la proba de ardere şi aceleaşi reacţii de colorare ca şi lîna. La microscop se diferenţiază de lînă prin lipsa stratului de solzi. Ele au secţiunea longitudinală netedă, dar şi striată; secţiunile lor transversale au aspecte diferite: rotunde cu conturul exterior al

Scanned with OKEN Scanner

secţiunii neted, sau cu 1, 2, 3 forme concave sau convexe (tiolan). De cele mai multe ori au forme de rinichi (fibrolan) sau de boabe de fasole alungite. Deci nici forma secţiunii transversale nu poate permite o diferenţiere netă, de alte fibre, care pot avea secţiune transversală asemănătoare.

Pentru diferenţierea de alte fibre în afară de lînă şi de mătase, pot fi utilizate mirosul de corn la ardere şi insolubilitatea în acid sulfuric concentrat la rece.

Proba Xantoproteică. Prin tratarea probelor cu acid azotic diluat, fibrele proteice se colorează în galben, iar celelalte materiale fibroase nu se colorează.

Proba cu reactivul Millon (azotat de mercur). Cu acest reactiv fibrele proteice se colorează în cafeniu-roşcat; fibrele celulozice viscoza, cupro şi acetat se colorează în roz, iar cele celulozice naturale rămîn neschimbate.

Proba cu reactivul Dreaper. Se fierbe mostra de analizat cu acest reactiv timp de 2 minute şi se menţine la temperatura de 70°C, după adăugarea unei cantităţi mici de acid formic. Fibrele azlon se colorează în galben, iar fibrele celulozice nu se colorează.

Pentru diferenţierea lînei şi a mătăsii de fibre azlon se folosesc reacţiile:

— solubilitatea în etilendiamin hidrat la fierbere, cunoscînd că lîna şi mătasea se dizolvă, iar fibrele azlon nu se dizolvă;

— identificarea formaldehidei.

Această reacţie de identificare poate fi folosită şi pentru diferenţierea fibrelor azlon de cele naturale şi sintetice, cu excepţia celor care au fost tratate cu răşini formaldehidice.

Pentru diferenţierea diferitelor fibre azlon se recomandă proba cu ninhidrină.

Se fierbe mostra de analizat timp de 2 minute cu soluţie de ninhidrină. Fibrele azlon se colorează astfel:

Vicara (zeină)	cenuşiu-albăstrui
Lanital (cazeina)	albastru-violet
Ardil (proteine de arahide)	slab cenuşiu-brun

Se recomandă să se trateze, în acelaşi timp şi probe martor.

Reactivi: soluţie de ninhidrină 0,1%.

Scanned with OKEN Scanner

s. *Fibrele din polimeri sintetici*

Fibrele din polimeri sintetici se deosebesc de cele celulozice, de cele minerale și de fibrele proteice, prin aspectul la microscop (forma secțiunii longitudinale și cea transversală).

În general, în secțiune longitudinală fibrele sintetice au forma cilindrică, cu suprafața netedă.

Se mai pot deosebi prin probele tinctoriale, de ardere și de solubilitate.

t. *Reacții specifice pentru fibrele poliamidice*

Toate fibrele poliamidice au același aspect longitudinal și aceeași secțiune transversală. Aspectul longitudinal este neted și fără structură, iar secțiunea transversală rotundă. Deci la microscop nu se pot diferenția între ele fibrele poliamidice. Fibrele poliamidice 6.6 (nailon), din polihexametilenadipamidă și poliamide 6 (perlon, grilon), din poliaminocaprolactamă se pot diferenția între ele prin solubilitatea diferită în acid clorhidric 4,2 *n* (153,3 g acid clorhidric la 1 000 g apă distilată). Perlonul se dizolvă la temperatura camerei, iar nailonul numai prin încălzire.

Determinarea punctului de topire permite de asemena diferențierea fibrelor nailon de perlon. Fibrele nailon au punctul de topire cuprins între 240—250°C, iar perlonul între 170—175°C.

Proba cu lactofenol. Se așază fibrele pe lama microscopică cu cîteva picături de lactofenol-albastru de bumbac. Se așază a doua lamă. După 30 s se ivesc, la capătul fibrei de perlon, îngroșări. După un timp îndelungat de acțiune are loc o umflare uniformă. La locurile de atingere a fibrelor se contopesc. În aceleași condiții, nailonul nu prezintă nici o schimbare.

Perlonul se colorează albastru, iar nailonul rămîne incolor, sub influența lactofenolului.

Fibrele poliamidice 11 (Rislan), spre deosebire de poliamidele 6 și 6.6 se dizolvă în ortodiclorbenzen.

Reacția modificată — Frotté-Stratmann. Se tratează mostra de analizat cu iod-clorură de zinc în alcool absolut, în proporție de 5 : 1. Fibrele se colorează în galben; la microscop se observă formare de (frotté) despicături după 2—5 minute, la temperatura camerei (nailon și perlon) sau la încălzire pînă la temperatura de 65°C (rilsan).

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: acid clorhidric 4,2 *n* (153,3 g acid clorhidric concentrat p.a. la 1 000 g apă distilată), soluţie lactofenol (10 g fenol se amestecă cu 10 g acid lactic pur incolor, 20 g glicerină bidistilată şi 22 ml apă distilată şi totul se saturează cu albastru de bumbac şi iod-clorură de zinc, alcool absolut 5 : 1).

u. *Fibrele poliesterice, poliacrilnitrilice, policlorvinilice*

Aspectul la microscop al acestor fibre, atît în secţiune longitudinală cît şi în secţiune transversală, este asemănător şi nu permite diferenţierea lor.

Diferenţierea se poate face prin:

— temperatura de contracţie şi punctul de topire, care sînt caracteristice pentru fiecare fibră;

— proba de ardere;

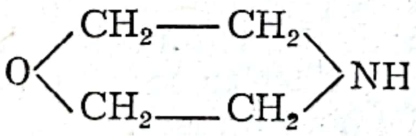
— probe tinctoriale;

— determinarea heteroatomului (pentru fibrele poliacrilnitrilice determinarea grupei cian sau a azotului), iar pentru fibrele policlorvinilice determinarea clorului.

v. *Fibrele policlorvinilice*

Metodele de determinare descrise mai jos dau indicaţii asupra tipurilor de fibre polivinilice şi permit diferenţierea între ele.

Metoda cu morfolină. Prin cufundarea fibrelor sintetice în morfolină (dietiloximid) se produc unele modificări şi anume:



p.f. 128,9°C, d=0,998

Fibrele	*Reacţia*
Policlorvinilice neclorurate	Pe lîngă fenomenul de umflare a fibrelor, la microscop, nu se constată altă modificare sub influenţa morfolinei.
Policlorvinilinice clorurate	Se dizolvă, formînd o soluţie brună-roşcată, limpede.
Policlorvinilidenice	Prin scufundare în morfolină se închid la culoare. După cîtva timp morfolina devine de culoare mai închisă pînă ajunge neagră.

Proba cu hidroxid de potasiu în soluție de alcool metilic. Reacția cu potasă alcoolică permite diferențierea fibrelor policlorvinilice de celelalte fibre sintetice.

Se încălzește fibra într-o eprubetă cu cîteva picături din soluția de potasă alcoolică și cu două-trei picături piridină. O colorare în brun indică prezența fibrelor policlorvinilice neclorurate, policlorvinilice clorurate și policlorvinilidenice. Celelalte fibre sintetice nu dau această reacție, soluția rămînînd necolorată.

Reactivi: piridină și soluție saturată de hidroxid de potasiu în alcool metilic.

Proba cu litiu-fenil. Polienele dau reacții tipice, care depind de lungimea catenei macromoleculare. Se dizolvă 1 g fibre de examinat, prin încălzire în 35 ml de tetrahidrofuran absolut, care a fost purificat în prealabil prin uscare cu sulfat de sodiu și apoi distilat peste sodiu. În vasul de reacție se introduce un curent de azot și 10 ml soluție molară de litiu-fenil. Apoi se închide repede vasul, se încălzește ușor și se agită. După culoarea polienului format, se poate recunoaște tipul de fibră policlorvinilică, după cum este descris în tabela de mai jos:

Fibrele	*Culoarea polienului*
Policlorvinilice neclorurate (Rhovyl, P.C.U.)	Suspensie roșie, cu corpuscule colorate galben, oranj și negru; insolubile în tetrahidrofuran.
Policlorvinilice clorurate	Suspensie roșie, cu corpuscule galbene, oranj și negre.
Policlorură de viniliden (Saran, Dynel)	Soluția este solubilă în exces de tetrahidrofuran, dînd o coloratie roșie-intens.

Prepararea soluției de litiu-fenil. Într-un balon cu fund rotund de 200 ml, cu două gîturi, dintre care unul este prevăzut cu un tub de introducere al curentului de azot și celălalt cu un refrigerent cu reflux ascendent, se introduc 10 ml brom-benzen uscat peste clorură de calciu și 100 ml eter etilic absolut: apoi se introduce un curent de azot, care a fost spălat în prealabil în acid sulfuric concentrat.

Totdeauna, la refrigerent trebuie montat un tub de clorură de calciu. Tubul prin care se introduce azotul trebuie să ajungă pînă aproape de suprafața eterului și să nu fie scufundat în eter.

Se introduce curent de azot timp de 1/2 oră, după care se adaugă 1,5 g litiu tăiat în bucăți mici sau sub formă de sîrmă. După 10—20 minute și prin agitare, începe reacția, care se poate recunoaște prin fierberea eterului în punctele de contact cu metalul. După cî-

Scanned with OKEN Scanner

teva minute, apare coloraţia brună a litiului-fenilului. După o oră de fierbere, se trece balonul pe baia de apă şi se continuă fierberea încă 20 minute. Tot timpul se lucrează sub curent de azot.

w. *Fibrele minerale*

Fibrele minerale, fiind silicaţi de calciu şi magneziu se pot identifica prin determinarea prezenţei magneziului.

Datorită compoziţiei lor chimice, nu vor prezenta nici una din reacţiile prezentate pentru identificarea celorlalte clase de fibre.

La proba de ardere se topesc; nu sînt solubile în nici unul din solvenţii organici şi anorganici. Sub formă solubilă se pot trece numai prin dezagregare alcalină. Soluţia se filtrează şi în filtrat se determină magneziul prin metodele cu chinalizarină şi galben de tiazol.

Proba cu chinalizarină. La 1 ml de NaOH 2 *n* se adaugă 1 g de chinalizarină. Prin adăugarea soluţiei care conţine magneziu, culoarea virează de la violet la albastru.

Proba cu galben tiazol soluţie 1—2 g/1 000 ml. În prezenţa soluţiei de hidroxid de sodiu 0,1 *n*, dacă se adaugă soluţia care conţine magneziu culoarea virează de la galben la roşu.

z. *Fibrele (fireturi) metalice şi leonice*

Fibrele metalice utilizate în industria textilă sînt:

— fibre nobile, de aur, cu compoziţia conform proporţiei aproximative de 40 g aur, 480 g argint şi 480 g cupru la 1 000 g fibre;

— fibre nobile de argint, compuse din 990 g argint şi 10 g cupru la 1 000 g fibre;

— fibre seminobile din cupru sau nichel, argintate sau aurite;

— fibre leonice din nichel sau cupru.

Pentru diferenţierea acestor fireturi de toate celelalte clase de fibre sînt suficiente reacţii de identificare a aurului, argintului, cuprului şi nichelului.

Fireturile care conţin aur, argint şi cupru se dizolvă în apă regală, la care se adaugă cîteva picături de perhidrol. Aurul se separă în felul acesta sub forma unei pulberi negre foarte fine, care la fierbere se transformă în granule roşii-brune, de clorură aurică ($AuCl_3$).

După separarea granulelor de aur din soluţie, adică după filtrarea şi spălarea lor cu o soluţie de acid clorhidric 18%, se poate

Scanned with OKEN Scanner

încerca proba de solubilitate în eter etilic, specifică cristalelor de clorură aurică.

Cuprul se poate identifica și prin metoda electrolizei interne (fig. 87).

Într-o porțiune de filtrat, care a fost în prealabil evaporată și reluată cu acid sulfuric 10%, se introduce un fir de platină și o placă de aluminiu, legate între ele în interior. Se obține astfel un element microgalvanic, la a cărui funcționare se depune, pe platină, cuprul metalic, iar o cantitate echivalentă de aluminiu trece în soluție și poate fi pusă în evidență cu reacțiile ditizonă și salicilaldoxima.

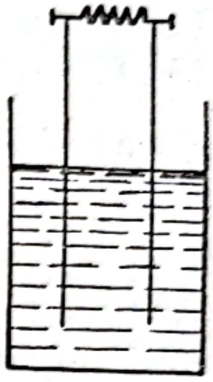


Fig. 87. Schema aparatului pentru precipitarea metalelor prin metoda electrolizei interne.

Acțiunea ditizoneiC$_6$H$_5$—NH—NH—CS—N : N—C$_6$H$_5$. La soluția de ditizonă în tetraclorură de carbon se adaugă soluția acidulată a sării de cupru; se agită, puternic și se lasă apoi în repaus. Culoarea verde a soluției de reactiv trece în violet, din cauza ditizonatului de cupru, roșu-brun.

Acțiunea salicilaldoximei. Se evaporă soluția azotică obținută după electroliză. Se reia cu acid acetic 20% și se adaugă soluție de acid salicilaldoximă. Se separă un precipitat verde gălbui de sare complexă internă de cupru, insolubil în acizi (deosebire de alte metale).

Pentru identificarea argintului, la o porțiune alicotă din filtrat, prin adaos de cianură de potasiu, se formează un precipitat de cianură de argint, ușor solubil în exces de reactiv, în tiosulfat de sodiu insolubil în amoniac. La o porțiune alicotă din filtrat, prin adaos de fericianură de potasiu, se formează un precipitat de fericianură de argint $Ag_3[Fe(CN)_6]$.

Firele nobile de argint, care conțin și cupru, se identifică prin determinarea argintului și cuprului. Se dizolvă firele în acid azotic. Cuprul este pus în evidență prin electroliză și apoi se fac reacțiile indicate. Pentru argint se adaugă, la o porțiune din soluție, amoniac concentrat și apoi aldehidă formică și se încălzește treptat. Pe pereții eprubetei se formează o oglindă strălucitoare de argint metalic.

Firele leonice, care sînt din nichel sau cupru, se dizolvă în acid azotic diluat.

Nichelul se determină astfel: pe o fîșie de hîrtie de filtru se toarnă o picătură din soluția de analizat și o picătură de soluție alcoolică de α-dimetilglioximă. Se ține apoi hîrtia de filtru în vapori de amoniac. În prezența ionului Ni^{2+} apare o pată roșie.

Scanned with OKEN Scanner

Identificarea cuprului prin acţiunea benzidinei în prezenţa cianurii de potasiu se face astfel: pe o fîşie de hîrtie de filtru se toarnă o picătură din soluţia azotică, o picătură de benzidină şi o picătură de cianură de potasiu. În prezenţa cuprului, apare o pată neagră.

Identificarea cuprului se mai face şi prin acţiunea benzoinoximei şi prin electroliză. Pe o fîşie de hîrtie de filtru se toarnă o picătură din soluţia analizată, slab acidulată, o picătură dintr-o soluţie de benzoinoximă şi apoi se ţine hîrtia de filtru în vapori de amoniac. În prezenţa ionului Cu^{2+} apare o pată verde.

Reactivi: apă regală (amestec de acid clorhidric şi acid azotic în proporţie de 3 : 1), perhidrol p.a. 30%, acid clorhidric 18%, ditizonă 1%, tetraclorură de carbon, p.a., salicilaldoximă 1%, tiosulfat de sodiu 10%, cianură de potasiu 20%, amoniac concentrat p.a, fericianură de potasiu 5%, fericianură de potasiu 10%, benzidină 1% ,benzoinoximă 1%, α-dimetilglioximă, 0,1%.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

MĂSURAREA MODIFICĂRILOR STRUCTURALE ALE FIBRELOR TEXTILE PE PARCURSUL PRELUCRĂRII TEHNOLOGICE

Fibrele textile pot suferi unele modificări ale structurii fizice și chimice denumite în mod convențional „degradări" care pot să ia aspecte foarte diferite. Ele pot să apară în stare latentă și să fie detectate numai în produsul finit, sau pot apare imediat ca urmare a unui tratament dur, expunere prelungită la temperaturi ridicate, acțiuni chimice, umido-termice și fotochimice.

Degradarea poate fi mecanică sau chimică și în funcție de aceasta precum și de intensitatea degradării, analizele se pot efectua microscopic, sau prin reacții chimice. Pentru asigurarea unei producții de calitate superioară este necesar să se efectueze un control permanent, în special al proceselor tehnologice, care prin natura lor pot degrada cu ușurință fibrele textile.

Acest control se cere în special, la procesele de albire și de nesifonabilizare ale produselor din fibre celulozice, precum și la procesul de fixare ale articolelor din fibre sintetice.

Degradările mecanice suferite de fibre în procesele de prelucrare ca: întindere, răsucire, frecare, fixare a firelor pe bobine, stivuire pot fi detectate prin modificarea aspectului fibrei la microscop precum și prin comportarea acesteia la microumflare sau microsolvire. Deoarece calitățile mecanice ale unui produs textil nu depind numai de însușirile fibrei ci și de structura (geometria) produsului, folosirea ca indice de control al fabricației a masei moleculare este utilă în sensul justei corelări cu proprietățile mecanice ale produsului, în măsura în care se urmărește variația masei moleculare de la materia primă pînă la produsul finit. După caz acest parametru poate fi raportat la o scară de calitate pentru controlul materiei prime sau al produselor finite sau poate servi la stabilirea cauzelor de degradare accidentală.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul mediu de polimerizare poate fi utilizat ca parametru industrial, ca indice de calitate și permite să caracterizeze valoarea de utilizare a fibrelor.

Modificări ale structurii moleculare se mai pot detecta și prin pierderi de masă în diferite soluții (teste de solubilitate) care par să rezolve problema degradării fibrelor textile prin metode mai ușor de executat.

Nu rămîne decît interpretarea care trebuie dată încercărilor fizice și chimice efectuate pe fibrele textile care să vină în sprijinul tehnologului pentru obținerea unui produs de calitate superioară în condițiile unei degradări minime ale fibrei. Pentru alegerea metodei de lucru este hotărîtor, în primul rînd, a se stabili scopul determinărilor. În cele mai multe cazuri, ca urmare a analizelor efectuate se pot lua măsuri în procesul tehnologic pentru eliminarea sau remedierea cauzelor care duc la degradarea fibrelor textile. De asemenea, un rol important pentru stabilirea metodei de lucru îl are cantitatea de mostră de care se dispune. În multe cazuri nu se poate extrage o mostră mare fără degradarea completă a produsului de analizat. În aceste cazuri se extrag numai mostre mici folosindu-se metode microscopice la care aceste cantități sînt suficiente pentru constatarea și determinarea degradării.

Degradările accidentale produse pe parcursul proceselor tehnologice se pot împărți în două categorii:

— degradări fizice care interesează numai aspectul exterior al fibrei;

— degradări fizico-chimice care atacă separat sau simultan structura moleculară și compoziția chimică a polimerului de bază natural sau chimic.

1. Tehnica măsurării degradării fibrelor celulozice

Celuloza nativă constă din nuclee de glucoză reunite în catene cu un grad mediu de polimerizare de 2 000—3 000 (viscozimetric), legate prin punți de oxigen. Fiecare rest de glucoză are trei grupe hidroxilice. Catena se termină într-o parte cu o grupă aldehidică, în cealaltă parte cu un rest de glucoză care are patru grupe hidroxilice.

Grupele terminale ale moleculei de celuloză, care pot reacționa sînt grupa aldehidă, grupa hidroxilică-alcoolică și puntea de oxigen. Prin degradarea celulozei native pot rezulta:

— oxiceluloze prin acțiunea unor agenți oxidanți;

Scanned with OKEN Scanner

— hidroceluloze prin acțiunea acizilor minerali;
— fotoceluloze prin acțiunea luminii;
— piroceluloze prin acțiunea unor temperaturi mai ridicate.

Aceste degradări pot să provină în cursul tratamentelor chimice ale celulozei din materiale textile, prin: hidroliză, oxidare, acțiuni termice, acțiuni biochimice (se pot produce și în cursul depozitării necorespunzătoare a materialelor), acțiuni fotochimice și iradiere nucleară.

Avînd în vedere structura catenei macromoleculare, degradările celulozei se explică prin:

— stabilitatea redusă a legăturilor glucozidice dintre inelele elementare ale macromoleculelor la acțiunea agenților chimici (mai ales acizi);

— transformarea grupelor alcoolice în grupe carbonilice sau carboxilice prin oxidare;

— influența pe care o au noile grupe funcționale provenite prin oxidare asupra stabilității legăturii glucozidice.

În diferite condiții pot interveni două feluri de degradări ale celulozei, caracterizate prin: scăderea gradului de polimerizare și prin sensibilitatea crescută la acțiuni ulterioare, deși gradul de polimerizare rămîne neschimbat.

Scăderea gradului de polimerizare se produce, de obicei, prin ruperea legăturilor glucozice, sub acțiunea hidrolitică, a acizilor, a apei la temperaturi și presiuni ridicate sau prin acțiune mecanică energică (măcinare, ultrasunete).

De asemenea, polimerizarea se produce și la acțiunea oxidanților, în anumite condiții, ca un fenomen paralel cu cel al oxidării grupelor hidroxilice.

Sensibilitatea crescută se produce sub acțiunea oxidanților asupra grupelor, a căror modificare în grupe aldehidice sau carboxilice, duce la scăderea stabilității legăturilor glucozice și în consecință la creșterea sensibilității materialului la tratamentele ulterioare, în urma cărora are loc depolimerizarea.

Astfel, soluțiile apoase ale acizilor, cît și acțiunea apei la temperaturi ridicate, duc la ruperea catenelor în segmente cu lungime mai mică (grad de polimerizare mediu micșorat).

Fibrele celulozice care au suferit o acțiune hidrolitică și care au fost transformate mai mult sau mai puțin în hidroceluloze, o dată cu scăderea gradului de polimerizare pierd o parte din rezistență, ca rezultat al ruperii lanțurilor macromoleculare, iar la o treaptă înaintată de acțiune a acizilor fibra devine friabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Paralel cu degradarea celulozei, crește solubilitatea acesteia în soluții de hidroxizi alcalini diluați, capacitatea de reducere (determinată prin indici de cupru și iod), precum și proporția de substanțe solubile în apă.

La finisarea bumbacului și a inului, folosirea acizilor minerali în concentrație de pînă la 2 g/l, sau chiar pînă la 8 g/l, nu este periculoasă.

Degradarea apare cînd în urma unei insuficiente spălări, pentru îndepărtarea acidului, în procesul de spălare, acesta se concentrează o dată cu apariția factorului celui mai dăunător, temperatura.

Degradările pot apare și în cazul unei stropiri accidentale a materialului cu soluții acide. Oxicelulozele se obțin în general datorită acțiunii acidului cromic, peroxidului de sodiu, cloritului de sodiu, hipocloritului de sodiu și a apei oxigenate asupra celulozei.

Ținînd seama de varietatea factorilor care produc degradarea moleculei de celuloză, cît și de diversele transformări care pot avea loc, metodele de stabilire a degradării fibrelor celulozice pot fi clasificate astfel: metode microscopice, metode chimice și metode viscozimetrice.

1.1. Metode microscopice

a. *Determinări calitative*

O serie de degradări, în special cele de natură mecanică, se pot stabili la microscop. În unele cazuri, pentru a avea o imagine mai clară la microscop se vopsește preparatul care urmează a fi supus analizei microscopice, cu o soluție de iod-clorură de zinc. De asemenea, se poate folosi și roșu de Congo. Fibrele vopsite cu roșu de Congo se spală și se tratează ulterior cu hidroxid de sodiu.

b. *Determinări cantitative prin reacția Willow-Market*

Metoda microscopică a fost dezvoltată și poate fi folosită și ca metodă cantitativă folosind procedee de gonflare (umflarea fibrelor prin cufundare în lichide) și vopsire. Determinarea cantitativă se face prin numărarea cantității de fibre degradate din preparatul respectiv. Rezultatele cele mai bune s-au obținut prin procedeul de gonflare a fibrei în hidroxid de sodiu, respectiv prin procedeul formării „capului de ciupercă".

Scanned with OKEN Scanner

Avantajul reacției „capului de ciupercă" constă în primul rînd în aceea că este necesară o cantitate mică de material textil, ceea ce prezintă un factor important la rezolvarea problemelor litigioase în care obiectele pot fi examinate fără să fie tăiate. Mai prezintă avantajul că metoda de lucru este simplă și pune în evidență degradările chimice apărute în procesul tehnologic.

Tehnica de lucru: se taie din materialul de analizat o bucată cu lungimea de cca 0,5 mm, cu o foarfecă mică și ascuțită. Fibrele tăiate în fracțiuni se așază cu un ac pe lamă și peste ele se toarnă o picătură de soluție de hidroxid de sodiu, avînd o concentrație de 15 %, ρ=1,158 (riguros preparată și titrată chimic). Se acoperă cu o lamelă și se observă la microscop, cu o mărire de circa 300—500, după cîteva minute, cînd gonflarea a ajuns la maximum. Formarea de capete de ciupercă clare, curate, bine rotunjite, este tipică pentru bumbacul nedegradat chimic, spre deosebire de fibrele de bumbac degradate, care nu dau această reacție. Fibrele de bumbac degradate mecanic, formează de asemenea capete de ciupercă.

Degradările chimice care se ivesc la finisare prin oxidare și hidroliză sînt puse deci în evidență prin reacția de gonflare a formării capetelor de ciupercă. După intensitatea degradării se pot deosebi diferite tipuri de capete de ciupercă și o corelație între aspectul gonflării și gradul mediu de polimerizare. Independent de degradarea chimică a bumbacului, pentru diferitele domenii de degradare, se

Tabelul 15

Comportarea bumbacului cu diferite grade medii de polimerizare în reacția cu NaOH 15%

Grad mediu de polimeri-	Tipul	Reacția în NaOH 15%
2 500—1 500	I	Capete de ciuperci bine rotunjite (fig. 88, *a*)
1 600—1 000	II	De obicei capete aplatizate, alături de fibre cu capete de ciupercă (fig. 88, *b*)
1 100—700	III	Cel mai mult, capete de tăiere netede (fig. 88, *c*), alături de unele capete aplatizate
800—400	IV	Numai capete de tăiere netede, cu lumen larg, distinct parțial răsucite (fig. 88, *c*).
Sub 400	V	Fibre degradate prin incrustații la suprafață și despicate longitudinal și transversal (fig. 88, *e*)
	VI	Fibre despicate, respectiv deformate fibrilar (fig. 88, *e*)

Scanned with OKEN Scanner

dau în tabelul 15, fig. 88 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, gradele medii de polimerizare respective, care fac posibilă aprecierea unei degradări, avînd în vedere şi starea iniţială de maturaţie a bumbacului.

W. Market, dezvoltînd această metodă de determinare la microscop, i-a dat o interpretare cantitativă.

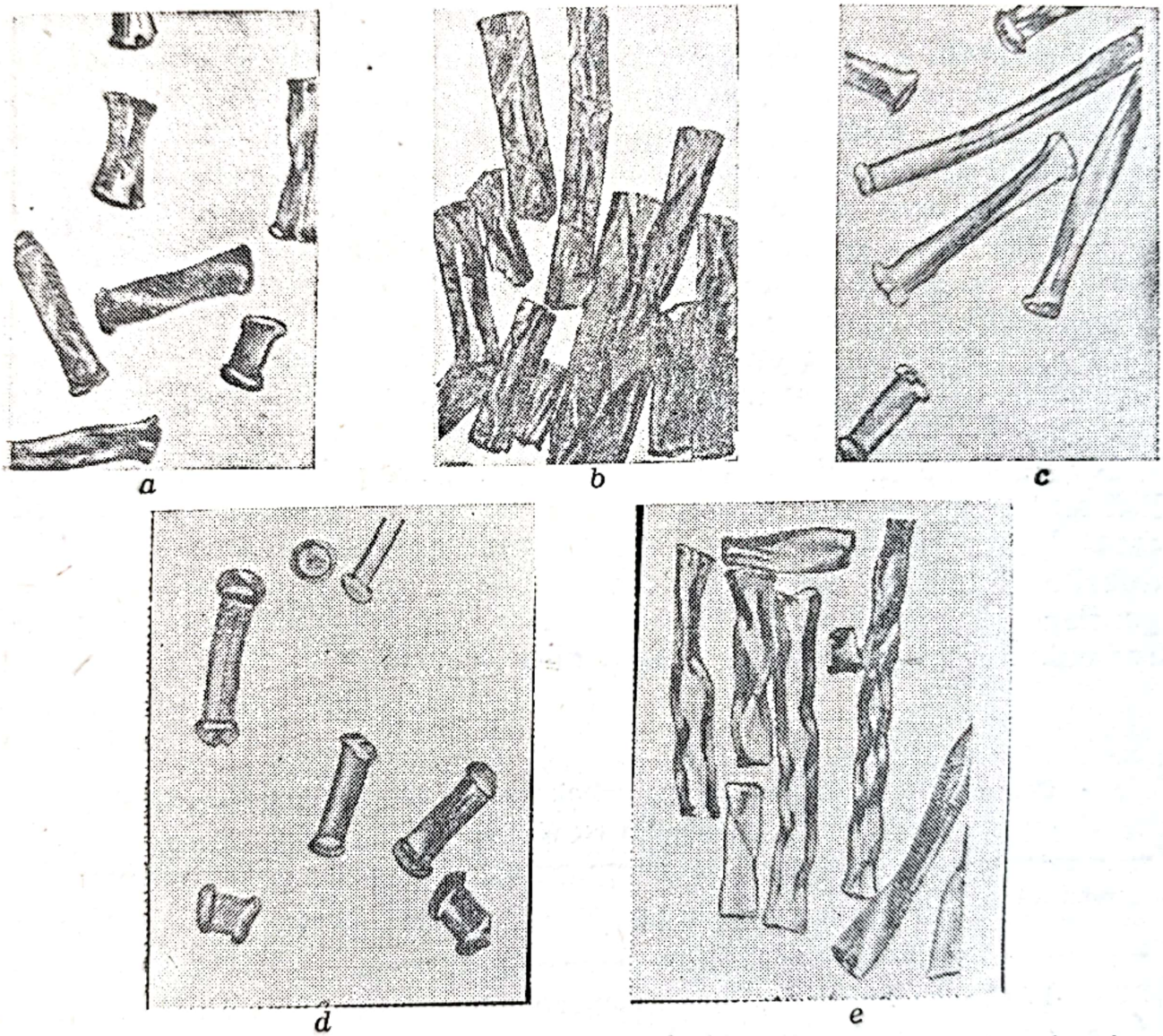


Fig. 88. Aspecte reprezentative ale bumbacului în proba capetelor de ciupercă, la diferite trepte de degradare exprimate prin gradul mediu de polimerizare (GMP):

a — 2 500—1 500; *b* — 1 600—1 000; *c* — 1 100—700; *d* — 800—400; *e* — sub 400.

Dacă se împart fibrele observate la microscop în trei categorii, astfel:

G =fibre cu capete de ciupercă;
M =fibre cu capete aplatizate;
S =fibre cu capete de tăiere netede.

Scanned with OKEN Scanner

se obține o cifră de întrebuințare GZ bazată pe relația convențională următoare:

$$GZ\ \% = G + \frac{M}{2} + \frac{S}{3}.$$

Prin încercări comparative s-a stabilit scara de degradare indicată în tabelul nr. 16.

Hidratcelulozele degradate acid se recunosc prin comportarea în hidroxid de sodiu 10%; pe cînd fibrele nedegradate se gonflează puternic, cele degradate cu acizi se dizolvă parțial sau total.

Tabelul 16

Cifra de întrebuințare în scara de degradare

Degradarea	Bumbac crud		Bumbac mercerizat	
	Indice GZ	% S	Indice GZ	% S
Nedegradat pînă la ușor degradat	100—70	0—16	100—50	0—40
Ușor degradat, pînă la degradat	70—50	15—40	50—40	40—85
Degradat pînă la puternic degradat	50—33	40—100	40—33	85—100

1.2. Metode chimice

Degradarea pe cale chimică a fibrelor celulozice poate fi cercetată prin unele metode calitative, cantitative și prin metoda determinării gradului mediu de polimerizare.

Metodele chimice au ca scop să determine transformările moleculei de celuloză, pentru stabilirea cauzei care a provocat degradarea și să dea indicații asupra treptei de degradare.

Înainte de determinarea prezenței celulozei modificate, se stabilește dacă se poate identifica, pe fibră sau pe țesătură degradată, prezența substanțelor străine capabile să producă o degradare chimică.

În acest scop, se face un extract apos (la 60—70°C) al materialului presupus degradat în care se determină:

— *p*H-ul, prin măsurare cu *p*H-metrul sau cu hîrtie indicatoare;

Scanned with OKEN Scanner

— acizi și alcali, folosind o soluție de roșu de metil, 0,02% în alcool 50%;
— clorul activ, cu ajutorul hîrtiei, sau soluției de iod amidonată.

Metodele chimice care stabilesc modificările suferite de molecula de celuloză în timpul degradării, pot fi:
— metode calitative;
— metode cantitative.

Metode calitative. Pentru stabilirea calitativă a degradării celulozei se pot folosi reacțiile din tabelul 17.

Tabelul 17

Reacții coloristice pentru cercetarea degradării fibrelor celulozice

Reactivul	Celuloza	
	Normală	Degradată
Soluția Fehling	necolorat	Culoare maron-roșcată
Reactivul Nessler	necolorat	Culoare galbenă, ulterior gri
Acidul fuxin-sulfuros	necolorat	Culoare roșie
Sulfatul feros	necolorat	Culoare albastră-închis
Soluție alcalină de azotat de argint	necolorat	Culoare galbenă-maron
Clorură stanoasă	necolorat	Culoare roșie-maron pentru oxiceluloză
Clorură aurică	necolorat	Hidrocelulozele rămîn nevopsite
Acidul fenilhidrazinsulfuric	necolorat	Culoare maron-roșcată

Pentru efectuarea probelor, mostra trebuie să fie dezapretată și degresată.

Reacțiile de mai sus indică numai existența unei celuloze degradate, fără a putea specifica existența oxicelulozelor sau a hidrocelulozelor.

Reacția cu soluția Fehling. Se pipetează cantități egale din ambele soluții *I* și *II* menționate mai departe și în amestecul acestora se fierbe timp de 15 minute, proba de analizat. În prezența oxicelulozelor se depune, în locurile oxidate, oxid de cupru roșu. După numărul de pete roșii se determină gradul de degradare al țesăturii.

Soluția *I:* 173 g sare Seignette și 70 g hidroxid de sodiu se dizolvă în apă distilată, se aduce la 500 ml și se filtrează pe creuzet filtrant *G4* (se va evita contactul cu pluta, cauciucul sau alte materiale organice).

Scanned with OKEN Scanner

Soluția *II:* 36,64 g sulfat de cupru cristalizat cu cinci molecule de apă se dizolvă în apă, se aduce la 500 ml și se filtrează.

Ambele soluții se păstrează separat și se amestecă 1 : 1 înainte de utilizare.

Reacția cu reactivul Nessler. În reacția cu reactivul Nessler proba se îmbibă cu soluție Nessler; o coloratie galbenă pînă la portocalie, care trece apoi în gri, indică prezența degradării chimice. Se recomandă spălarea mostrei cu apă și apoi cu acid acetic diluat. În aer nu trebuie să fie amoniac.

Reactivul Nessler: 50 g iodură de potasiu se dizolvă în 50 ml apă distilată la fierbere, se adaugă o soluție saturată de clorură de mercur, pînă cînd se formează un precipitat persistent de iodură mercurică; se adaugă 150 g hidroxid de sodiu, se completează cu apă, se adaugă 5 ml soluție saturată de clorură de mercur și se păstrează cîteva zile la întuneric (soluția fiind instabilă).

Reacția cu albastru de Berlin. Se iau 5 ml din fiecare soluție, se diluează cu apă la 250 ml, se aduce la fierbere, iar după îndepărtarea flăcării se introduce proba timp de 1 minut în soluție. Se spală cu acid sulfuric diluat și apoi cu apă.

Metoda modificată:

a) se introduce proba în amestecul de părți egale de soluție de clorură ferică normală cu soluție de ferocianură de potasiu normală; oxicelulozele se vopsesc în verde, devenind abia după spălare albastre;

b) proba se ține timp de o oră într-o soluție de 1% sulfat de fier cristalizat, se spală bine și se ține într-o soluție de 1% ferocianură de potasiu timp de 5 minute; oxiceluloza se vopsește în albastru.

Reactivi: Soluția *I:* 20 g sulfat de fier și 25 g sulfat de amoniu se dizolvă în 1 000 ml apă; Soluția *II:* 33 g ferocianură de potasiu se dizolvă în 1 000 ml apă distilată.

Reacția cu soluție amoniacală de azotat de argint. În soluție proaspăt preparată, încălzită la 50°C, se imersează proba de material. După 10 minute proba se spală cu apă distilată și se poate observa formarea unei colorații galbenă-brună, dacă țesătura este degradată.

Scanned with OKEN Scanner

O țesătură nedegradată, chiar după o oră, nu se schimbă sub influența soluției amoniacale de azotat de argint.

În timpul analizei, soluția trebuie să fie ferită de acțiunea luminii. Se recomandă o spălare ulterioară a mostrelor în soluție de amoniac 1% la rece.

Reactivi: se amestecă 10 ml soluție de azotat de argint 0,1 *n* cu 5 ml soluție hidroxid de sodiu 0,1 *n* și 5 ml soluție amoniac 25%.

Reacția cu monoarilhidrazină. Grupele aldehidice și cetonice ale celulozei degradate prin oxidare duc la formarea de hidrazonă și monoarilhidrazină.

O variantă a acestei reacții este folosită pentru determinarea calitativă a degradării bumbacului.

Proba de material curățit se introduce timp de 30 s, într-o soluție de 1% acid fenilhidrazinsulfonic, după care se scoate și se clătește energic timp de 15—30 minute în apă. Se introduce apoi timp de o jumătate de oră, într-o soluție slab alcalină, care conține 1—2 g/l varianinblausalz *FG* sau echtblausalz *B*, sau se developează asemănător. După o spălare energică și o săpunire la fierbere, culoarea maron-roșcat persistentă arată prezența grupelor aldehidice, datorită degradării prin oxidare.

Pentru a observa prezența grupelor aldehidice rezultate în urma unei degradări hidrolitice, este necesar ca tratarea cu soluție de acid fenilhidrazin-sulfonic 1% la fierbere să se facă timp de 30 minute și nu 30 s. Dacă practic se vor face două probe paralele din materialul de analizat, dintre care una se va scoate la 30 s, iar cealaltă la 30 minute, din soluția de acid fenilhidrazin-sulfonic 1%, se pot deosebi oxicelulozele de hidroceluloze.

Dacă însă există o combinație de degradări, reacția aceasta nu poate fi utilizată.

Reacția cu staniu-aur. Proba se agită 1—2 ore în soluție de clorură de staniu, se spală intens cu apă și se introduce în soluție de clorură de aur. În cazul oxicelulozei se formează un precipitat de aur, care se distinge printr-o colorare a probei în violet-murdar.

Reactivi: soluție apoasă de 1% clorură de staniu pură cristalizată; soluție clorură de aur 0,1% în apă.

Reacția cu clorură de staniu-mercur. Din cauza prețului ridicat al clorurei de aur se folosește o variantă constînd din developarea

Scanned with OKEN Scanner

staniului fixat pe țesătură, prin tratarea cu clorură de mercur 1%, urmată de un tratament ulterior cu amoniac.

Precipitatul negru de mercur metalic, care se separă, indică în mod distinct porțiunile degradate. Această reacție este identică, în ce privește sensibilitatea, cu reacția staniu-aur și se poate aplica pe țesăturile vopsite în tonuri deschise, la care se înlătură cu prudență culoarea, cu ajutorul hidrosulfitului.

Metode de determinare cantitativă. Aceste metode se bazează pe dozarea grupelor carboxilice rezultate în urma degradării oxidative a celulozei.

Determinarea cantitativă a oxicelulozelor cu soluție Fehling. Indicele de cupru este cantitatea de cupru redusă (din sarea cuprică la sarea cuproasă) de 100 mg material. Reacția care are loc este următoarea:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + Cu_2O = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$$

Tehnica de lucru. Într-un vas Berzelius se introduc 95 ml soluție *B* și 5 ml soluție *A* (de văzut mai departe); se aduce la fierbere și se introduc exact 2,5 g material, care se desface cu ajutorul unei baghete de sticlă. Se elimină tot aerul, se acoperă paharul și se introduce într-o baie de apă fierbinte. Se fierbe exact 3 ore, menținînd în continuare aceiași temperatură. Se filtrează prin absorbție, se spală, cu o soluție de bicarbonat de sodiu diluat, apoi cu apă fierbinte. Filtratul se aruncă, se adaugă apoi soluția *C* în trei porțiuni. Se spală reziduul de bumbac cu soluție de acid sulfuric 0,5 *n*, se combină filtratele și se titrează cu permanganat de potasiu 0,1 *n*. Se face în același timp și o probă martor.

O deviere a temperaturii de 1,5°C, produce o variație a indicelui de cupru cu 5—10%; încercarea este sensibilă.

$$\text{Indice de cupru} = \frac{\dfrac{\text{ml permanganat}}{\text{titrare}} - \dfrac{\text{ml premanganat}}{\text{probă martor}}}{2{,}5}$$

Dacă indicele de cupru este mai mare decît 4, încercarea trebuie să fie repetată, folosindu-se numai 1 g de bumbac.

Interpretarea indicelui de cupru după Walter-Carner

0,005 — bumbac albit cu grijă;
0,01—0,3 — bumbac bine spălat și mijlociu albit;
0,1—0,3 — bumbac mai puțin bine spălat, mai bine albit;

Scanned with OKEN Scanner

1,0 — valoarea medie pentru bumbacul nealbit, în afară de cel indian;
2,0 — valoarea medie pentru bumbacul indian;
0,3—1,5 — fibrele sînt atacate de acizi și corespund la o pierdere de rezistență de 10—50%;
0,5—3,0 — firele sînt atacate de un acid sau de un oxidant și corespund la o pierdere de rezistență de 10—50%;
3,5—9,0 — valori pentru hidroceluloze la bumbac degradat;
6,0—40,0 — valori pentru oxiceluloze degradate.

Reactivi:
Soluția *A:* 100 g/l sulfat de cupru cu 5 molecule apă;
Soluția *B:* 50 g bicarbonat de sodiu și 350 g carbonat de sodiu cu 10 molecule apă/l;
Soluția *C:* 100 g alaun de fier și 140 ml acid sulfuric concentrat/l.

Determinarea numărului de moli funcții carbonilice la celulozele oxidate, utilizînd hidroxilamine. Metoda se bazează pe reacția de condensare dintre funcția carbonil a celulozei și clorhidratul de hidroxilamină. Acidul clorhidric eliberat în timpul reacției este apoi titrat cu soluție de hidroxid de sodiu, avînd titrul cunoscut.

Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat, care conține celuloză oxidată, se toarnă soluție de clorhidrat de hidroxilamină, într-o cantitate din care reacția cu hidroxilamină să consume cel mult 60%. Acest amestec se lasă la temperatura ambiantă cel puțin 24 de ore, după care soluția este filtrată printr-un creuzet filtrant $1G_3$; probe de cîte 25 ml sînt titrate apoi cu soluție de hidroxid de sodiu 0,1 *n* în prezența albastrului de bromfenol. Se pregătește și o probă martor.

Reactivi: se dizolvă 10 g clorhidrat de hidroxilamină chimic pur (proaspăt cristalizat) în 40 ml soluție hidroxid de sodiu 0,5 *n*. Se aduce *p*H-ul soluției la valoarea 5 și se completează apoi cu apă distilată la 200 ml.

1.3. Metode viscozimetrice pentru determinarea gradului mediu de polimerizare

În majoritatea cazurilor, degradarea, fibrelor celulozice este legată de ruperea catenelor moleculare, respectiv de micșorarea gradului mediu de polimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza de bază pentru determinarea degradării fibrelor celulozice rămîne determinarea gradului mediu de polimerizare.

Pentru această determinare au fost elaborate o serie de procedee care se deosebesc între ele prin soluția de dizolvare a celulozei și prin tipul viscozimetrului folosit pentru determinarea vîscozității.

Determinarea gradului de polimerizare se efectuează prin:

— metoda presiunii osmotice, dinamică și statică;
— metoda ultracentrifugării;
— metoda viscozimetrică (Staudinger);
— metoda esterificării.

Cea mai utilizată metodă pentru determinarea gradului mediu de polimerizare este metoda viscozimetrică, care se bazează pe legea stabilită de Staudinger: viscozitatea specifică a unei soluții diluate dintr-un material textil cu grad de polimerizare mare, este proporțională cu concentrația și gradul mediu de polimerizare al materialului dizolvat.

$$\eta_{sp} = Km \cdot C \cdot GMP,$$

în care:

η_{sp} este viscozitatea specifică determinată din timpul de scurgere al soluției, măsurat cu viscozimetrul;
C — concentrația soluției, %;
Km — constanta solventului;
GMP — gradul mediu de polimerizare.

Rezultă că:

$$GMP = \frac{\eta_{sp}}{C \cdot Km}.$$

Factorii care influențează determinarea gradului mediu de polimerizare prin metoda viscozimetrică sînt: concentrația, datorită interacțiunii particulelor de substanță dizolvată; temperatura, și de aceea, pentru determinarea precisă, se utilizează viscozimetrul cu manta, în care lichidul circulă printr-un termostat; viteza de curgere, constatîndu-se că viscozitatea soluțiilor de polimeri liniari scade pe măsură ce crește viteza de curgere și că micșorarea viscozității este datorită frecării soluției de pereții viscozimetrului, care are drept efect orientarea macromoleculelor în sensul direcției de curgere (la moleculele cu catenă lungă și cu viteze mari de curgere, orientarea este atît de puternică încît apare fenomenul de dublă refracție de curgere); pentru a se evita variația vitezei de curgere în timpul degradării, se folosesc viscozimetrele Höppler, Stormer; solventul cu

Scanned with OKEN Scanner

o foarte mare influenţă în cazul folosirii substanţelor cu capacitate mică de dizolvare (deşi pare normal, la adăugarea unei cantităţi mici de nesolvent lichid care singur nu este capabil să dizolve polimerul); viscozitatea soluţiei scade, fenomen atribuit faptului că în solvenţi buni, macromolecula este puternic solvatată şi ia o formă întinsă asemănătoare de baston, făcînd ca astfel de soluţii să aibă viscozitatea mare; prin adaosul de nesolvent, scade gradul de solvatare şi molecula se încolăceşte, ceea ce duce la micşorarea viscozităţii. Din cauzele arătate se lucrează cu solvenţi puri şi se menţionează solventul utilizat.

În funcţie de solventul utilizat la dizolvarea fibrelor celulozice, se cunosc următoarele metode de determinare a viscozităţii:

— metoda determinării viscozităţii în soluţie cuproamoniacală;
— metoda determinării viscozităţii în soluţie cupruetilendiamină;
— metoda determinării viscozităţii în emulsie de xantogenat;
— metoda determinării viscozităţii nitratului de celuloză în solvenţi organici;
— metoda determinării viscozităţii (celofibră, viscoză) în complexul tartric al fierului.

Determinarea viscozităţii în soluţie cuproamoniacală. Materialul de analizat, cîntărit, este dizolvat în solvent cuproamoniacal, prin agitare. După ce viscozimetrul şi conţinutul său a fost adus la temperatura de 20°C, în termostat, soluţia este lăsată să curgă între cele două repere, măsurîndu-se timpul.

Prin introducerea timpului de curgere a soluţiei de celuloză în solventul cuproamoniacal şi a solventului pur în formulele de calcul, se determină viscozitatea solventului, respectiv gradul mediu de polimerizare.

Din cauza sensibilităţii celulozei dizolvate, la acţiunea oxigenului, analiza se face într-o atmosferă de azot.

Fibrele celulozice supuse analizei trebuie să nu conţină materiale însoţitoare ca: substanţe necelulozice, substanţe de încleiere sau de uleiere. În acest scop probele se pretratează. Proba se supune unei extracţii timp de 4 ore în aparatul Soxhlet cu amestec de alcool metilic-benzen (1 : 1) şi după terminarea extracţiei se sifonează solventul, iar proba se usucă la temperatura camerei. Pentru îndepărtarea încrustaţiilor anorganice, se tratează în continuare cu acid acetic şi amoniac. După clătire proba se tratează cu produse enzimatice, în scopul îndepărtării substanţelor de apretare şi încleiere.

Materialul astfel pregătit se mărunţeşte, se desfibrează şi se usucă în etuvă la temperatura de 60°C; se cîntăresc o serie de probe de cca 55—100 mg, în cazul folosirii viscozimetrului cu capilar, sau de 0,525 g în cazul folosirii viscozimetrului Ostwald. Concomitent

Scanned with OKEN Scanner

se introduc în fiole de cîntărire același număr de probe paralele, pentru determinarea separată a umidității, în etuvă la temperatura de (100±5)°C.

Pentru solubilizare și determinarea timpului de curgere în viscozimetru cu capilar, probele de analizat cîntărite se introduc în borcane de sticlă neagră, în care s-a trecut în prealabil un curent de azot pentru îndepărtarea aerului. Se introduc 3 ml amoniac 25 % și 100 ml soluție cuproamoniacală. Probele se agită la agitatorul mecanic 10 ore, după care soluția obținută se introduce în viscozimetru. Viscozimetrul cu soluția de analizat se termostatează la temperatura de (20±0,1)°C în baia de termostatare.

În timpul curgerii se montează viscozimetrul în suport, în poziție verticală. Se lasă soluția să curgă în capilar, măsurînd timpul de curgere între cele două repere, cu ajutorul cronometrului.

Observarea meniscului este ușurată prin așezarea unei lămpi în afara vasului. Calculul gradului mediu de polimerizare se face cu ajutorul formulei lui Staudinger, completată de către Schultz și Blaschek.

$$GMP = \frac{\eta\, sp}{C \cdot Km} \cdot \frac{1}{1 + K\, \eta_{sp}},$$

unde:

Km este 5×10^4;

K — 0,28;

C — concentrația celulozei la 1 000 ml soluție cu $\eta_{sp} = \frac{ti}{tc}$

unde:

t_i este timpul de curgere a soluției de celuloză, în s;

t_c — timpul de curgere a solventului, în s;

Coeficientul de variație V pentru 20 măsurători va fi:

$$V = \frac{100\, s}{M},$$

în care:

s este M—X minim;

M — media determinărilor;

X_{min} — cea mai mică valoare care intră în componența mediei.

Pentru solubilizarea și determinarea timpului de curgere în viscozimetrul Höppler, se cîntărește la balanța analitică o cantitate de 0,525 g bumbac sub formă de puf, într-un flacon iodometric de 250 ml. Se adaugă 100 ml apă distilată, se agită flaconul, pînă cînd se obține proba sub formă de suspensie apoasă și se filtrează la vid, printr-un creuzet filtrant. Pasta obținută se spală de 2 ori cu 50 ml amoniac 25% pentru a se ușura peptizarea.

Scanned with OKEN Scanner

Se scoate pasta și se trece într-un borcan de sticlă de culoare închisă de 100 ml, spălat în prealabil cu curent de azot. După spălare se închide robinetul de legătură cu sursa de azot și se introduc 47,5 ml soluție cuproamoniacală. Vasul conținînd soluția și proba, se supune unei agitări continue, pînă la dizolvarea completă. Proba se răcește la temperatura de 20°C și se introduce în tubul cilindric al viscozimetrului Höppler. Se introduce bila și se cronometrează timpul de cădere al bilei între cele două repere. În timpul determinării se va observa ca temperatura băii aparatului să fie exact la temperatura de 20°C.

Viscozitatea cuproamoniacală, în cP, este dată de formula:

$$Y = K \cdot F,$$

în care:

Y este viscozitatea cuproamoniacală, în cP;
K — constanta aparatului (a bilei);
F — timpul de cădere al bilei, în s.

Pentru determinarea gradului de polimerizare, se folosește tabelul 18 de transformare a viscozității, exprimate în cP.

Tabelul 18

Relația dintre gradul de polimerizare și viscozitate

Viscozitate CP	Grad de polimerizare	Viscozitate CP	Grad de polimerizare	Viscozitate CP	Grad de polimerizare	Viscozitate CP	Grad de polimerizare
2	140	13	600	5,2	340	50	1 090
2,5	170	14	620	5,5	350	55	1 120
3	200	15	660	5,9	380	60	1 180
3,3	230	16	685	6,3	400	65	1 230
3,4	250	17	723	6,8	420	70	1 250
3,5	260	18	740	7,2	450	75	1 260
3,7	270	19	755	8	470	80	1 290
3,9	280	20	780	8,2	490	85	1 300
4,3	300	25	835	10	530	90	1 330
4,5	310	30	900	11	570	95	1 350
4,7	320	35	970	45	1 070	100	1 430
12	585	5	330				

Aparatură: pentru determinarea viscozității soluției se pot folosi viscozimetrul Höppler (fig. 89), viscozimetrul cu capilar Ostwald (fig. 90) sau Übbelhode (fig. 91), un agitator mecanic pentru

Scanned with OKEN Scanner

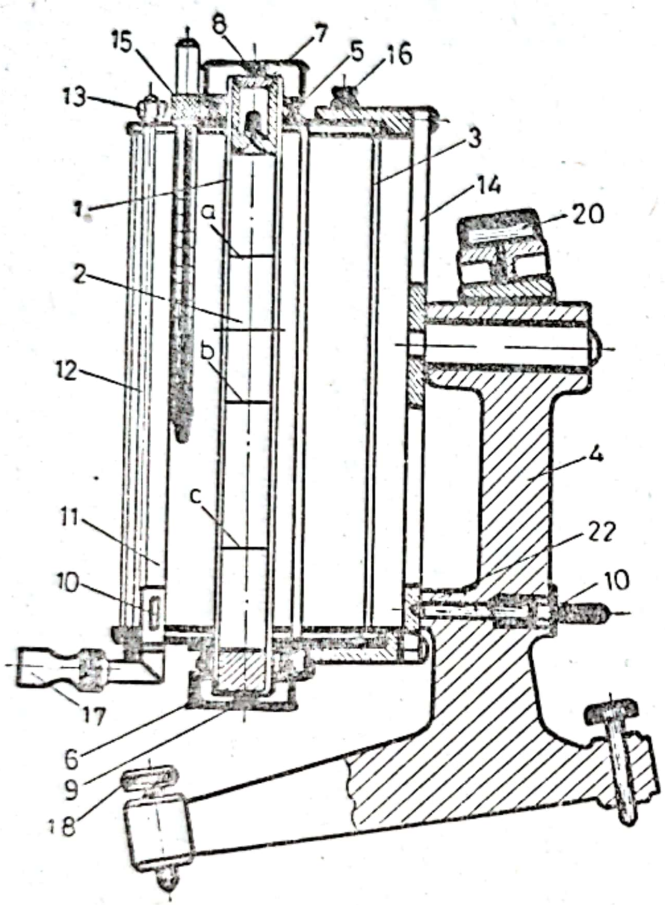


Fig. 89. Viscozimetrul Höppler:

1 — tub de cădere; *2* — bile; *3* — manșon-baie; *4* — stativ metalic; *5* — dop cu capilar; *6* — dop inferior; *7* — dop mic de închidere a capilarului; *8, 9* — capace metalice; *10, 11* — tuburi de intrare și ieșire a lichidului de termostatare; *12* — tija filetată; *13* — piuliță; *14* — furcă de fixare la stativ; *15* — termometru; *16* — dop filetat; *17* — tuburi de racordare; *18* — șuruburi de calaj; *20* — nivelă sferică; *22* — vîrful șurubului de fixare; *a, b, c* — reperele tubului de cădere.

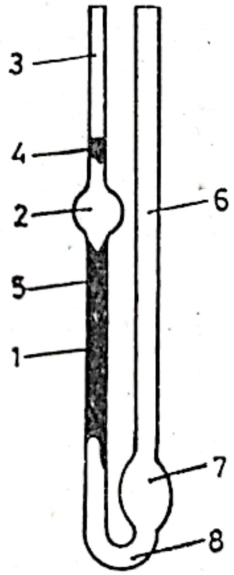


Fig. 90. Viscozimetrul capilar Ostwald:

1 — capilar; *2* — bulă-rezervor; *3* — prelungire tubulară a bulei rezervor; *4* — gîtuitură; *5* — reper circular; *6* — ramură largă; *7* — bulă rezervor; *8* — porțiunea curbată a tubului viscozimetric.

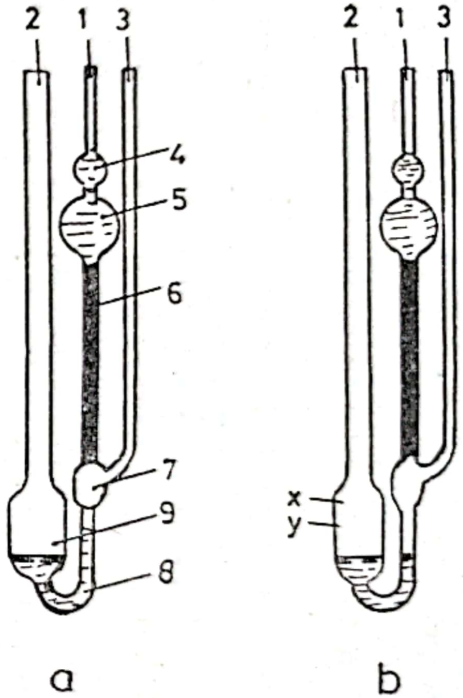


Fig. 91. Viscozimetrul Übbelhode cu nivel suspendat:

a — coloană de lichid neîntreruptă; *b* — coloana de lichid ruptă; *1* — ramură cu capilar; *2* — ramură cu rezervor; *3* — tub de comunicare cu atmosferă a bulei nivelului suspendat; *4* — bulă de siguranță; *5* — bulă de măsurare; *6* — capilar; *7* — bula nivelului suspendat; *8* — prelungirea tubulară a rezervorului; *9* — rezervorul; *x* și *y* — reperele rezervorului.

Scanned with OKEN Scanner

dizolvarea probelor, un termostat universal pentru menținerea temperaturii constante în baia de termostatare, o baie de termostatare cu o capacitate de cca 6—8 l cu iluminare din afară, suporți metalici pentru fixarea verticală a viscozimetrului și un cronometru.

Reactivi: soluție antizon (soluție spălătoare pentru azot); se prepară din hidrosulfit de sodiu 150 g, hidroxid de sodiu 30 g, 2 g sare *B*, antrachinonmonosulfonat de sodiu 1 g și apă distilată 817 g.

Se dizolvă în 700 ml apă distilată, hidroxidul de sodiu și sarea *B*; într-o cantitate mai mică de apă caldă se dizolvă sarea de antrachinonă, se reunesc ambele soluții într-un balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn.

Soluția de pirogalol. În cazul cînd nu se dispune de reactivi pentru prepararea soluției antizon, se utilizează o soluție de pirogalol, pregătită astfel:

Soluția *I*: se dizolvă 25 g pirogalol în 75 ml apă distilată;

Soluția *II*: se dizolvă 500 g hidroxid de sodiu în 300 ml apă distilată.

Soluția spălătoare de pirogalol se obține dintr-un amestec de 1 volum soluția *I* și 5 volume soluția *II*. Se prepară numai în momentul utilizării.

Soluția cuproamoniacală. Această soluție trebuie să aibă următoarea compoziție, cantitățile fiind socotite la 1 000 ml soluție:

Amoniac	200±5 g
Cupru	15±0,2 g
Zaharoză	33 g

Pentru prepararea a cca 10 l, soluție se procedează astfel: într-o sticlă de 10—12 l se introduc 300—400 g sîrmă de cupru electrolitic, se adaugă 100 g zaharoză și apoi amoniac concentrat 25% în greutate aproximativ de 230—250 g. Se face o barbotare a soluției, cu ajutorul oxigenului gazos, pînă cînd analiza indică un conținut de cupru de 22—24 g/l. Solventul se păstrează în sticle negre la rece și preferabil în atmosferă de azot.

Pentru determinarea conținutului de cupru al soluției cuproamoniacale, se folosește metoda prin electroliză. Se măsoară cu pipeta 10 ml soluție cuproamoniacală și se introduc într-un pahar cilindric de 250 ml, în care se găsesc 180 ml apă distilată. Se adaugă 5 ml acid sulfuric concentrat și se agită pînă cînd se obține o culoare verzuie. Se montează electrozii de platină și se introduc în soluție, după ce s-a cîntărit în prealabil catodul. Electroliza se face folo-

Scanned with OKEN Scanner

sind un curent de 2 V și 0,3 A. După electroliză catodul se spală cu apă distilată, cu alcool, se usucă la temperatura de (100±5)°C și se cîntărește.

Cantitatea de cupru, la 1 000 ml soluție, este dată de formula:

$$\%\ \text{cupru} = 100(G_c - G),$$

în care:

G este masa electrodului, în g;

G_c — masa electrodului plus cuprul depus, în g.

Pentru determinarea conținutului de amoniac al soluției cuproamoniacale, într-un balon de titrare, în care se află 20 ml acid sulfuric normal, se introduce un ml soluție cuproamoniacală. Se titrează cu hidroxid de sodiu normal în prezența roșului de metil.

Concentrația în grame, a amoniacului la 1 000 ml soluție, este dată de formula:

$$NH_3 = (20 - x)\ 0{,}017 \cdot 1\ 000\ \text{g},$$

în care x este volumul de hidroxid de sodiu normal utilizat, în ml.

Determinarea viscozității în soluție de cupruetilendiamină

Metoda constă în determinarea timpului de curgere, în condiții stabilite, al solventului cupruetilendiamină și al unei soluții cu concentrație cunoscută, formată din fibre celulozice (viscoză, modal, bumbac, in, cînepă) dizolvate în solventul cupruetilendiamină.

Tehnica de lucru. Proba de analizat trebuie să fie curățată de substanțele însoțitoare necelulozice, ca: substanțe de uleiere, încleiere, apretare. Pentru îndepărtarea uleiurilor proba se supune unei extracții cu eter de petrol și alcool etilic în aparatul Soxhlet, efectuîndu-se cîte 12 sifonări pentru fiecare solvent. După îndepărtarea substanțelor străine, materialul se usucă, apoi se mărunțește și se usucă pînă la masă constantă la temperatura de (105±3)°C. Din proba de analizat se cîntărește cu precizie de ±0,0001 g o cantitate de material corespunzătoare materialului absolut uscat, în funcție de gradul mediu de polimerizare, conform tabelului:

Gradul mediu de polimerizare	Cantitatea de material cîntărită pentru 50 cm³ soluție de cupruetilendiamină, g
De la 100 . . . 800	0,25
Peste 800 . . . 3 000	0,075
Peste 3 000	0,0375

Scanned with OKEN Scanner

Materialul cîntărit se introduce în balonul dispozitivului viscozimetric, se adaugă 50 cm^3 soluţie de cupruetilendiamină după care se cufundă dispozitivul viscozimetric (fig. 92)) în baie termostatată aşezată pe un agitator magnetic. Se introduce azot în dispozitivul viscozimetric pînă la îndepărtarea aerului, după care se agită soluţia cu materialul fibros pînă la solubilizarea completă a materialului. Se determină timpul de curgere a soluţiei între cele două repere ale viscozimetrului cu precizie de 0,1 s.

În aceleaşi condiţii şi în acelaşi viscozimetru se repetă operaţia numai cu soluţie de cupruetilendiamină.

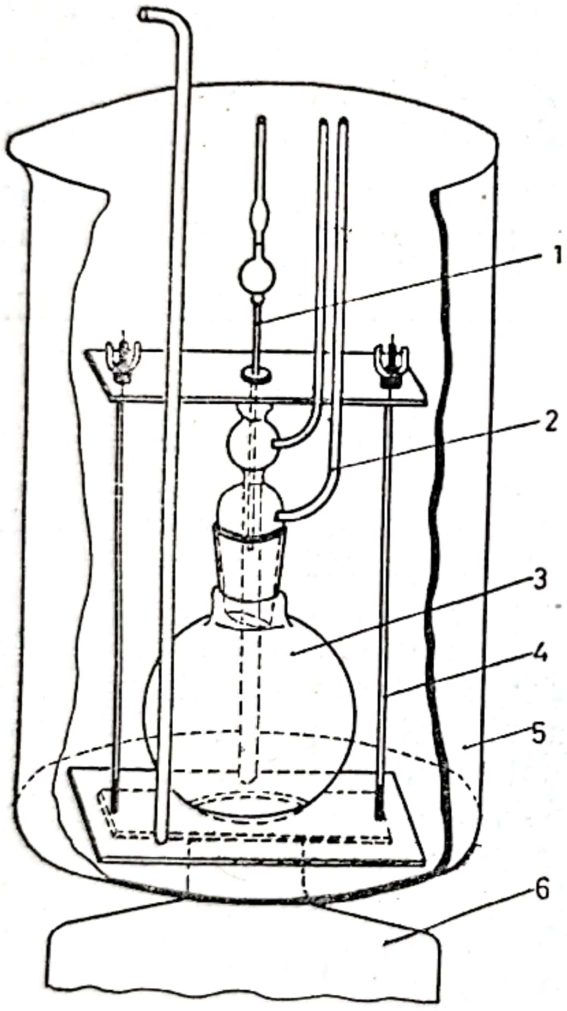


Fig. 92. Aparatură pentru determinarea gradului mediu de polimerizare:

1 — viscozimetru; *2* — dispozitiv pentru introducerea azotului şi ridicarea soluţiei în capilar; *3* — balon de 250 cm^3 cu gît rodat; *4* — dispozitiv de etanşare; *5* — vas pentru termostatare, din plexiglas sau sticlă, cu capacitatea de 4...5 l; *6* — agitator magnetic.

Gradul de polimerizare se calculează cu ajutorul relaţiei lui G. Prati:

$$G_p = 150\ (\eta),$$

în care:

η este viscozitatea dinamică a soluţiei de analizat;

η_o — viscozitatea dinamică a solventului;

c — concentraţia de material în soluţia de analizat, în g/100 cm^3;

t — timpul de curgere al soluţiei de analizat, în s;

t_o — timpul de curgere al solventului, în s;

K — constanta viscozimetrului capilar.

În tabelul 19 se dau valorile calculate ale gradului de polimerizare în funcţie de raportul de viscozitate (viscozitatea relativă) respectiv indicele de viscozitate (viscozitatea redusă), pentru soluţiile de polimeri în cupruetilendiamină cu concentraţia de 0,15 g/cm^3.

Pentru prepararea soluţiei de cupruetilendiamină este necesară o instalaţie pentru dezaerare (fig. 93) formată dintr-un balon de sticlă

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19

Corespondență între raportul de viscozitate (viscozitatea relativă) și gradul de polimerizare (pentru concentrația de 0,15 g material celulozic în 100 cm² soluție de cupru-etilendiamină)

Raportul de viscozitate $\left(\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t^0}\right)$	Indicele de viscozitate $\left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c}\right)$	Indicele limită de viscozitate $[\eta]$	Gradul de polimerizare
2,02	6,78	5,33	800
2,05	7,00	5,47	820
2,08	7,21	5,60	840
2,11	7,42	5,73	860
2,15	7,65	5,87	880
2,18	7,86	6,00	900
2,21	8,08	6,13	920
2,25	8,31	6,27	940
2,28	8,54	6,40	960
2,31	8,76	6,53	980
2,35	9,01	6,67	1 000
2,38	9,23	6,80	1 020
2,42	9,46	6,93	1 040
2,46	9,72	7,07	1 060
2,49	9,95	7,20	1 080
2,53	10,20	7,33	1 100
2,57	10,46	7,47	1 120
2,60	10,70	7,60	1 140
2,64	10,95	7,73	1 160
2,68	11,22	7,87	1 180
2,72	11,47	8,00	1 200
2,76	11,72	8,13	1 220
2,80	12,00	8,27	1 240
2,84	12,26	8,40	1 260
2,88	12,53	8,53	1 280
2,92	12,81	8,67	1 300
2,97	13,14	8,83	1 325
3,02	13,50	9,00	1 350
3,08	13,86	9,17	1 375
3,13	14,20	9,33	1 400
3,19	14,57	9,50	1 425
3,24	14,95	9,67	1 450

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19 (continuare)

Raportul de viscozitate $\left(\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}\right)$	Indicele de viscozitate $\left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c}\right)$	Indicele limită de viscozitate $[\eta]$	Gradul de polimerizare
3,30	15,31	9,83	1 475
3,35	15,69	10,00	1 500
3,41	16,08	10,17	1 525
3,47	16,45	10,33	1 550
3,53	16,85	10,50	1 575
3,59	17,25	10,67	1 600
3,65	17,64	10,83	1 625
3,71	18,05	11.00	1 650
3,77	18,47	11,17	1 675
3,83	18,87	11,33	1 700
3,89	19,30	11,50	1 725
3,96	19,74	11,74	1 750
4,02	20,15	11,83	1 775
4,09	20,60	12,00	1 800
4,16	21,05	12,17	1 825
4,22	21,48	12,33	1 850
4,29	21,95	12,50	1 875
4,36	22,42	12,67	1 900
4,43	22,87	12,83	1 925
4,50	23,35	13,00	1 950
4,57	23,83	13,17	1 975
4,64	24,30	13,33	2 000
4,72	24,80	13,50	2 025
4,79	25,30	13,67	2 050
4,87	25,78	13,83	2 075
4,94	26,30	14,00	2 100
5,02	26,82	14,17	2 125
5,10	27,32	14,33	2 150
5,18	27,86	14,50	2 175
5,26	28,40	14,67	2 200
5,34	28,92	14,83	2 225
5,42	29,48	15,00	2 250

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19 (continuare)

Raportul de viscozitate $\left(\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}\right)$	Indicele de viscozitate $\left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c}\right)$	Indicele limită de viscozitate $[\eta]$	Gradul de polimerizare
5,51	30,04	15,17	2 275
5,59	30,58	15,33	2 300
5,67	31,15	15,50	2 325
5,76	31,74	15,67	2 350
5,84	32,29	15,83	2 375
5,93	32,89	16,00	2 400
6,02	33,50	16,17	2 425
6,11	34,07	16,33	2 450
6,20	34,69	16,50	2 475
6,30	35,32	16,67	2 500
6,48	36,57	17,00	2 550
6,67	37,82	17,33	2 600
6,88	39,17	17,67	2 650
7,07	40,49	18,00	2 700
7,28	41,85	18,33	2 750
7,49	43,28	18,67	2 800
7,71	44,71	19,00	2 850
7,93	46,17	19,33	2 900
8,16	47,70	19,67	2 950
8,38	49,23	20,00	3 000
8,62	50,79	20,33	3 050
8,87	52,44	20,67	3 100
9,11	54,07	21,00	3 150
9,36	55,74	21,33	3 200
9,63	57,51	21,67	3 250
9,89	59,26	22,00	3 300
10,16	61,05	22,33	3 350
10,44	62,93	22,67	3 400
10,72	64,80	23,00	3 450
11,00	66,72	23,33	3 500
11,31	68,74	23,67	3 550
11,61	70,74	24,00	3 600

Scanned with OKEN Scanner

brună, cu capacitatea de 2—3 l (*1*), pîlnie de separare (*2*), vas cu gheaţă (*3*), două vase de absorbţie (*4*), tuburi de cauciuc (*5*).

Prepararea hidroxidului de cupru din sulfat de cupru şi determinarea conţinutului de cupru: 250 g sulfat de cupru se dizolvă în 200 cm^3 apă distilată, la o temperatură de cca 45°C. Se adaugă sub agitare, puţin cîte puţin cca 115 cm^3 amoniac soluţie pînă la reacţie

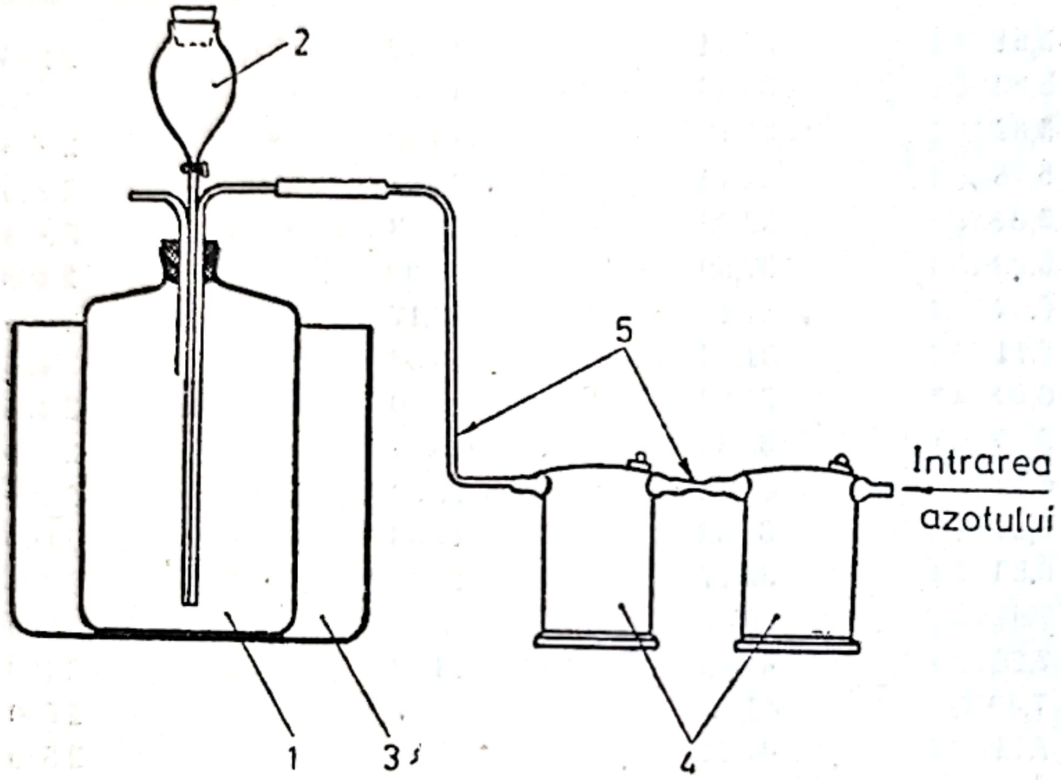


Fig. 93. Instalaţie pentru prepararea soluţiei de cupruetilendiamină.

uşor alcalină la hîrtie de turnesol. Precipitatul de sulfat bazic de cupru obţinut se spală prin decantare, cu apă distilată caldă şi apoi cu apă distilată rece, pînă cînd apele de spălare nu mai au nuanţa albastru-violet. Peste precipitatul umed se toarnă apă distilată, la temperatura camerei, pînă la un volum de cca 1 500 cm^3, apoi se adaugă în porţiuni mici 850 cm^3 soluţie de hidroxid de sodiu, menţinînd temperatura amestecului pînă la 20°C. Hidroxidul de cupru obţinut se spală prin decantare pînă la reacţie neutră, faţă de fenolftaleină, a apelor de spălare. Se continuă spălarea pînă ce apele de spălare nu mai conţin ioni de sulfat (verificarea se face cu soluţie de clorură de bariu în prezenţă de acid clorhidric). Se filtrează precipitatul pe un filtru de sticlă, apoi se spală cu acetonă şi se usucă la temperatura camerei. Într-un balon cotat de 200 cm^3 se dizolvă 2 g hidroxid de cupru în 50 cm^3 acid clorhidric şi se aduce la semn cu acelaşi acid. Se iau 25 cm^3 din această soluţie se adaugă 25 cm^3 soluţie de iodură de potasiu şi se titrează cu soluţie

Scanned with OKEN Scanner

de tiosulfat de sodiu. Înainte de sfîrșitul titrării se adaugă 1 cm^3 soluție de amidon, apoi un g tiocianat de amoniu sau tiocianat de potasiu.

$$\% \text{ cupru} = \frac{0{,}00635 \cdot V \cdot 10 \cdot 100}{2} = 3{,}175\ V,$$

în care:

V este volumul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n folosit la titrare, în cm^3;

0,00635 — cantitatea de cupru, în g, corespunzătoare la 1 cm^3 de tiosulfat de sodiu soluție 0,1 n;

2 — masa hidroxidului de cupru luat pentru determinare, în g.

Conținutul de etilendiamină din soluția de etilendiamină se execută astfel: se iau 25 cm^3 etilendiamină, se introduc într-un balon cotat de 250 cm^3 și se aduce la semn cu apă distilată. Se iau 25 cm^3 și se titrează cu acid sulfuric n, în prezența metiloranjului, sau potențiometric la pH=3,05.

$$\text{Etilendiamină} = \frac{0{,}03 \cdot V \cdot 10 \cdot 100}{25} = 1{,}2\ V\ (\text{g}/100\ cm^3),$$

în care:

0,03 este cantitatea de etilendiamină în g, corespunzătoare la 1 cm^3 acid sulfuric n;

V — volumul de acid sulfuric n folosit la titrare, în cm^3;

25 — volumul de etilendiamină luat pentru determinare, în cm^3.

Prepararea soluției de cupruetilendiamină se execută astfel: Într-un balon de sticlă brună, de 3 dm^3 se introduce hidroxidul de cupru obținut adăugîndu-se 250 cm^3 apă distilată. Se astupă balonul cu un dop de cauciuc prin care trec o pîlnie de separare și două tuburi de sticlă în formă L, unul care să ajungă pînă la fundul balonului, iar celălalt să depășească dopul cu 1 . . . 2 cm. Prin tubul care ajunge pînă la fundul balonului se introduce azot, iar prin celălalt tub se aspiră aerul din balon cu ajutorul unei trompe de apă, pînă la îndepărtarea aerului și obținerea unei atmosfere de azot. Se introduc prin pîlnia de separare 160 cm^3 etilendiamină 70%, agitînd în același timp balonul într-un vas cu gheață sau cu apă rece, pentru a menține temperatura de reacție la cca 10°C. Se trece balonul pe un agitator și se agită timp de o oră. Se lasă în repaos 24 ore, apoi se filtrează printr-un filtru de sticlă G_3, sau

Scanned with OKEN Scanner

se decantează soluția limpede de deasupra. În soluția filtrată se trece timp de 30 minute un curent de azot pentru a se elimina azotul.

Pentru verificarea soluției de cupruetilendiamină, se iau 25 cm^3 soluție și se introduc într-un balon cotat de 250 cm^3 aducînd la semn cu apă distilată.

Determinarea conținutului de cupru se face pe 25 cm^3 soluție care se introduce într-un vas conic, se adaugă 3 g iodură de potasiu și se acidulează cu 50 cm^3 acid sulfuric 4 *n*. Se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu. La sfîrșitul titrării, se adaugă soluție de amidon, apoi 10 cm^3 soluție sulfocianură de amoniu 20%, pentru a ușura recunoașterea punctului de viraj.

$$M_{cu}=V\cdot 0{,}04,$$

în care:

M_{cu} — moli cupru la 1 l de soluție;
V — volumul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 n folosit la titrare, în cm^3.

Verificarea alcalinității soluției se face astfel: 25 cm^3 soluție se introduce într-un vas Erlenmeyer, se adaugă 75 cm^3 apă distilată și cîteva picături de soluție metiloranj. Se titrează cu acid sulfuric *n* pînă la punctul de virare (*p*H=3,05).

$$A=V_l\cdot 0{,}4,$$

în care:

A reprezintă alcalinitatea soluției, în moli la 1 l soluție;
V_l — volumul de acid sulfuric *n* folosit la titrare, în cm^3.

Raportul molar etilendiamină/cupru se calculează cu formula:

$$R=\frac{A-2M_{cu}}{2M_{cu}}.$$

Valoarea lui R trebuie să fie 1,9 . . . 2,1. În acest caz, soluția păstrată la întuneric, este stabilă timp de mai multe luni. Dacă în timpul păstrării se observă depuneri soluția se filtrează sau se decantează.

Aparatură: dispozitiv viscozimetric cu tub capilar, care să permită măsurarea viscozității dinamice a unei soluții de 11 . . . 15 cP, respectiv la un gradient de viteză de $(200\pm30)s^{-1}$ și să asigure o precizie de determinare de $\pm0{,}6\%$; baie termostată la $(20\pm0{,}1)°C$ sau $(25\pm0{,}1)°C$; agitator magnetic; cronometru cu precizie de 0,1 s, cu un interval de 300 s; butelie cu azot; instalație pentru dezaerarea soluției de cupruetilendiamină.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$); amoniac soluție 25% (ρ=0,910); etilendiamină pură, 70% vol — dacă produsul este îngălbenit se distilă; acid sulfuric 4 *n* și *n*; clorură de bariu, soluție 10%; hidroxid de sodiu, soluție 20%; acetonă; tiosulfat de sodiu, soluție 0,1 *n*; acid clorhidric *n*; sulfocianură de amoniu sau sulfocianură de potasiu; iodură de potasiu cristalizată soluție 10%; amidon, soluție 0,1%; metiloranj, soluție apoasă 0,1%; fenolftaleină, soluție alcoolică 1%.

Determinarea viscozității în emulsie de Xantogenat. Se determină cu precizie de $\pm$0,1%, umiditatea probelor de fibre mărunțite. Apoi se cîntăresc la balanța analitică cu precizie de $\pm$0,0001 g cantitățile de fibre corespunzătoare în celuloză absolut uscată, conform indicației de mai jos:

— pentru un *GMP* sub 500 (celuloză, viscoză)	4,8 g;
— pentru un *GMP* de 501—1 000	3,2 g;
— pentru un *GMP* de 1 001—1 500	2,15 g;
— pentru un *GMP* de 1 501—2 000	1,6 g.

Se adaugă o cantitate de apă, astfel încît greutatea totală a celulozei absolut uscate, a apei din celuloză și a apei adăugate să fie 34,4 g.

În general, la fibrele celulozice cu umidități cuprinse între 6—9% se adaugă 31 ml apă. Se are grijă ca fibrele să fie uniform îmbibate de apă, după care se lasă să stea o oră. Se adaugă apoi 200 ml glucoză, 4 mg colofoniu, 50 ml soluție de hidroxid de sodiu de 22,5% și 3,5 ml sulfură de carbon proaspăt distilată.

Vasele conice ale căror dopuri au fost ușor unse cu vaselină, se astupă imediat și se așază pe agitator. Operația de scuturare durează 15 minute. După agitare borcanele sînt montate pe instalația de rotire în plan vertical unde sînt termostatate, timp de 6 ore la temperatura de (20$\pm$0,1)°C.

Soluția de xantogenat care se obține este introdusă într-un tub viscozimetric avînd 5 semne inelare, la distanța de 5 cm una de cealaltă.

Viscozitatea se măsoară cu bile de oțel cu diametrul de 3 mm, avînd greutatea de 0,1308 g. Se evită ca în cazul măsurătorilor succesive să se lase să cadă bila în același loc. Se înseamnă timpul în care bila parcurge prin cădere distanța de 15 cm dintre 3 repere. Se calculează media a 5 determinări.

Valoarea viscozității va fi dată de relația:

$$\eta = 50\,t,$$

în care t este timpul de cădere al bilei, în s;

$$GMP = 492\,(50\,t - 1).$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru fibrele de bumbac crud, sau alte fibre avînd gradul mediu de polimerizare de 3 000, se va cîntări cantitatea de fibre corespunzătoare unei celuloze cu grad de polimerizare de 1 500. Valoarea timpului de cădere a bilei va fi însă înmulţită cu factorul 3/2 pentru a se obţine timpul real de cădere.

Valoarea viscozităţii relative:

$$\eta_r = \frac{150}{2};$$

$$t' = 75 \text{ s},$$

în care t' reprezintă timpul de cădere al bilei pentru soluţia preparată conform prescripţiilor, cu *GMP*-1 500.

Aparatură: vase conice cu dop rodat, avînd o înălţime totală, inclusiv dopul, de 12 cm, diametrul de 6 cm şi capacitatea de 165±5 ml şi agitator, care asigură 350 bătăi duble pe minut şi o instalaţie de rotire a vaselor conice în plan vertical cu o turaţie de 9 rot/min. Instalaţia posedă o baie de termostatare cu apă la temperatura de (20±0,1)°C; tuburi viscozimetrice cu diametrul interior de 2 cm avînd fiecare 5 mărci inelare gravate la o distanţă de 5 cm între ele; bila de oţel cu diametrul 3 mm, greutatea 0,1308.

Reactivi: soluţie de hidroxid de sodiu 22,5%; sulfură de carbon distilată; glucoză chimic pură; colofoniu.

Determinarea viscozităţii prin metoda esterificării. Determinarea viscozităţii prin metoda cuproxam la fibrele care conţin oxiceluloză nu dă rezultate întrucît se produc ruperi suplimentare de macromolecule. Evitarea acestor ruperi se face utilizînd metoda azotării celulozei, a dizolvării esterului obţinut într-un solvent şi determinarea viscozităţii soluţiei obţinute. Acest procedeu poate fi aplicat şi la determinarea viscozităţii celulozei formolizate (insolubilă în cuproxam).

Azotarea. Cca 1 g de celuloză absolut uscată, cîntărită cu precizie de ±0,0001 g, se introduce într-un flacon de sticlă cu gît larg de 250 ml, prevăzut cu un dop cu şlif, se adaugă 100 ml amestec de azotare şi se agită cu grijă timp de 30 minute. Se lasă apoi să stea 20 minute la temperatura camerei (20°C) şi se filtrează într-un creuzet filtrant $1G_3$ la trompă, iar reziduul se presează cu o baghetă de sticlă aplatizată. Reziduul din creuzet se spală cu apă distilată răcită la temperatura de 10°C, soluţie carbonat de sodiu 1% şi apoi

Scanned with OKEN Scanner

din nou cu apă distilată fierbinte, pînă la reacţie negativă a acidului. Spălarea trebuie să dureze cca 20 minute; apoi reziduul se spală cu alcool etilic şi se usucă într-o etuvă cu vid la temperatura de 50°C.

Determinarea viscozităţii. Pentru determinarea gradului mediu de polimerizare se dizolvă 25—50 mg azotat de celuloză în 50 ml acetonă. Soluţia obţinută se filtrează printr-un filtru de sticlă $1G_3$ şi se determină timpul de scurgere cu viscozimetrul Übbehlode. Ca să nu se schimbe concentraţia la această tratare prin evaporarea solventului, se adaptează la viscozimetru un filtru special construit. Trebuie avut grijă ca soluţia să nu fie în contact cu aerul. Viscozitatea, respectiv gradul mediu de polimerizare, se calculează cu formulele:

$$\eta_{rel}^{-1} = \eta_{spec};$$

$$\eta_{spec} = \frac{t_1}{tc} = 1,$$

în care:

t_1 este timpul de curgere al soluţiei, în s;
t — timpul de curgere al solventului, în s;
c — concentraţia soluţiei, g/l.

$$GMP = 909 \frac{\eta_{spec}}{c} \cdot \frac{1}{1+0{,}315\ \eta_{spec}}.$$

Prepararea amestecului de azotare: într-un balon Jena cu gît larg, de 200 ml se introduc 100 g acid fosforic 83% şi 114 g pentoxid de fosfor. Amestecul obţinut se răceşte şi apoi se adaugă 140 g acid azotic ($\rho = 1{,}52$), se agită timp de 10 minute şi se lasă peste noapte. Se păstrează la întuneric şi temperatură scăzută.

Aparatură: în funcţie de fluiditatea azotatului de celuloză obţinut, poate fi utilizat viscozimetrul Ostwald şi cel modificat (Cannon Tensker); agitator mecanic pentru dizolvarea probelor; termostat universal pentru menţinerea temperaturii constante în baia de termostatare; baie de termostatare cu capacitatea de cca 6—8 l, cu iluminare din afară şi cu suporţi metalici, pentru fixarea verticală a viscozimetrului şi cronometru.

Determinarea viscozităţii în complexul tartric al fierului. Probele de celofibră, în prealabil spălate într-o soluţie care conţine 2 g/l detergent la temperatura de 40°C, după spălare cu apă disti-

Scanned with OKEN Scanner

lată caldă și rece se usucă la temperatura de (100±5)°C, pînă la masă constantă. Apoi se cîntăresc în fiole de cîntărire (probele pentru viscozitate) care trebuie să aibă o greutate de 80—120 mg celuloză absolut uscată. Această cantitate de material se introduce într-un vas conic de sticlă de 100 ml cu dop șlefuit, se adaugă încă 50 ml soluție complex tartric și 3 bile de sticlă. Se închide vasul conic după ce în prealabil dopul de sticlă s-a uns cu puțină vaselină, se agită la un agitator mecanic cu 30 rot/minut.

După 2—4 ore celofibra este complet dizolvată. Soluția obținută se filtrează printr-un creuzet filtrant lG_2 și se măsoară viscozitatea la un viscozimetru Übbelhode sau Ostwald.

Viscozitatea soluțiilor se măsoară la temperatura de (20±0,1)°C. Se măsoară și viscozitatea solventului pur. Raportul timpilor de curgere, dă viscozitatea relativă:

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_0}$$ (trebuie să fie cuprinsă între 1,2 și 1,25),

în care:

t_1 este timpul de curgere al soluției, în s;
t_0 — timpul de curgere al solventului, în s.

Valoarea gradului mediu de polimerizare se găsește cu ajutorul relației Schultz — Blascke pentru determinări viscozimetrice la celuloza nitrat:

$$GMP = 909 \cdot \frac{\eta_{spec}}{c} = \frac{1}{1+0{,}315\,\eta_{spec}};$$

$$\eta_{spec} = \eta_{real} - 1 = \frac{t_1}{t_0} - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0},$$

în care:

c este concentrația fibrei celulozice, în g/1000;
t_1 — timpul de curgere al soluției, în s;
t_0 — timpul de curgere al dizolvantului în secunde.

Soluția de complex tartric are următoarea compoziție: 25 g hidroxid feric; 151 g acid tartric; 175 g hidroxid de sodiu; 1000 g apă distilată.

Se cîntăresc 65 g sulfat feros cristalizat cu 5 molecule de apă, se dizolvă în 200 ml apă distilată, apoi se mai adaugă 100 ml acid azotic concentrat pentru oxidare pînă la sulfat feric, sub nișă la cald. Excesul de acid azotic este îndepărtat prin fierberea soluției. Oxidarea este completă cînd culoarea soluției este maro — roșcat și cînd prin vasul de sticlă cu soluție se pot vedea clar spiralele înroșite ale reșoului electric.

Scanned with OKEN Scanner

După operaţia de oxidare se efectuează răcirea soluţiei şi precipitarea fierului sub formă de hidroxid feric cu o soluţie de hidroxid de sodiu 20—30%, pînă la *p*H=7. Se adaugă apoi hidroxid de amoniu, pînă la *p*H=10.

Precipitatul astfel obţinut se filtrează pe o pîlnie Büchner şi se spală cu apă distilată fierbinte pînă la dispariţia ionului sulfat (control clorură de bariu).

În cazul cînd precipitatul este abundent şi filtrarea se face greu, se preferă redispersarea precipitatului în apă distilată fierbinte şi refiltrarea lui. Această operaţie de redispersare în apă distilată se repetă de 5 ori.

După ultima operaţie de spălare şi uscare pe filtru a precipitatului, acesta are o umiditate cuprinsă între 85 şi 90%, aşa că greutatea indicată mai sus trebuie majorată corespunzător, în cazul cînd s-au preparat cantităţi mai mari de hidroxid feric. Precipitatul se poate conserva în vase închise pentru ca să nu se piardă apa; 151 g acid tartric sînt dizolvate în 450 ml apă distilată, apoi sînt transvazaţi după dizolvare într-o capsulă ce conţine hidroxid feric. Operaţia de dizolvare a hidroxidului feric se face într-o cameră obscură, la lumină roşie. Pentru accelerarea dizolvării se poate încălzi capsula pe reşoul electric. După completa dizolvare a hidroxidului feric, soluţia de tartrat de fier se toarnă într-un pahar Erlenmayer şi se răceşte într-un curent de apă rece. După răcire, i se adaugă puţin cîte puţin soluţia de hidroxid de sodiu obţinută prin dizolvarea a 173 g hidroxid de sodiu în 500 ml apă distilată. În timpul adăugării, soluţia va fi ţinută rece, permanent în curent de apă.

După adăugarea soluţiei de hidroxid de sodiu, rezultă soluţie de complex tartric, care nu mai este sensibilă la lumină.

Această soluţie se păstrează în flacoane de sticlă de culoare închisă.

Soluţia se poate păstra timp de 7—10 zile în stare activă. Înainte de lucru este bine să se verifice activitatea ei, dizolvînd într-o eprubetă (în soluţie) puţin puf de celofibră. Durata dizolvării este de 15—20 minute.

2. Tehnica măsurării degradării fibrelor de lînă

Structura fibrelor de lînă este foarte complexă. În substanţa lor de bază — cheratina — au putut fi identificaţi pînă în prezent, 22 amino-acizi, legaţi în catene prin legături peptidice. Prin hidroliză, ca-

Scanned with OKEN Scanner

tenele macromoleculare se scindează, iar grupele acide și aminice devin astfel libere. O parte din amino-acizi au mai multe grupe aminice, alții au mai multe grupe acide, care pot reacționa. Catenele cheratinice sînt legate între ele prin legături laterale și pentru izolarea catenelelor liniare, aceste legături laterale trebuie rupte.

Degradarea chimică a lînii se reflectă în special în conținutul de tirozină și cistină, eliberate prin distrugerea legăturilor laterale. Acești amino-acizi sînt foarte reactivi ca urmare a grupelor fenolice care se găsesc în tirozină și a legăturii — S — S din cistină.

Degradările chimice ale lînii pot începe încă înainte de tundere, prin influența atmosferei (lumină și intemperii), ele pot continua în timpul depozitării și în procesul de fabricație (tratare cu hidroxizi, săpun și folosirea de temperaturi mari).

Pe lîngă aceste degradări chimice, fibra poate fi degradată prin acțiuni mecanice provenite în procesul de fabricație, precum și prin acțiunea bacteriilor și a moliilor.

Foarte sensibile la acțiunea diferiților agenți chimici (acizi, alcalii, oxidanți, reducători) sînt punțile cistinice și legăturile peptidice.

În soluții concentrate sau diluate substanțele alcaline, în general, atacă lîna datorită acțiunii lor de descompunere a cheratinei. Efectul distrugător variază cu durata, concentrația și temperaturile la care se lucrează.

Carbonații alcalini, în soluții de concentrații cel mult 9,5%, la temperatura de maximum 40°C, nu dăunează lînii. În concentrații mai mari și la temperaturi ridicate, atacă lîna pînă la completa dizolvare.

Dacă acționează în comun cu săpunul, în aceleași concentrații și la temperaturi de 50°C, s-a constatat că săpunul are funcția de coloid protector.

În concluzie, carbonații alcalini și mai ales în combinație cu săpunul nu au o acțiune puternic distructivă asupra lînii pînă la o anumită limită de concentrație și temperatură, dar îi reduc o parte din rezistență. Hidroxizii alcalini degradează lîna.

Acizii minerali concentrați distrug lîna într-o măsură care depinde de concentrația, durata și temperatura de tratare. Acizii organici concentrați nu degradează lîna.

Prin acțiunea îndelungată a oxigenului din aer combinată cu acțiunea luminii solare, lîna începe mai întîi să se îngălbenească apoi își micșorează rezistența și capacitatea de împîslire.

Apa oxigenată și alți oxidanți, în anumită concentrație, atacă pigmenții din lînă și îi decolorează, fără să-i reducă rezistența, și elasticitatea. De aceea se aplică la albirea lînii.

Scanned with OKEN Scanner

Clorul, sub orice formă (gazos, apă de clor) are influenţe multiple asupra lînii. Prin clorare moderată, lîna devine mai aspră pierde din greutate, din rezistenţa la rupere şi din elasticitate. Clorarea mai puternică distruge lîna. Un anumit grad de clorurare măreşte afinitatea lînii pentru coloranţi, dar îi micşorează alungirea la rupere.

În apă rece, cheratina nu se schimbă; în apă fierbinte, substanţele proteice, din compoziţia ei se disociază lent. Disocierea se intensifică pe măsura duratei şi a creşterii temperaturii. În apă fierbinte, lîna se dizolvă încet, degajînd amoniac şi hidrogen sulfurat; la 100°C dizolvarea se intensifică, iar la 200°C devine completă. După fierbere de 60 ore, lîna pierde 7% din greutate.

În apă caldă la presiune, se dizolvă în mare parte, dînd un fel de gelatină.

Temperatura apei şi a vaporilor de apă pînă la 80°C au o influenţă relativ mică asupra lînii. Un efect mai important are apa la temperatura de 80—100°C şi vaporii de apă la 100—115°C. Peste aceste limite lîna se degradează.

În aburi, la 100°C, lîna poate pierde din rezistenţă astfel: tratată 3 ore — 18%; 6 ore — 23%; 60 ore — 70%.

În apă, lîna se contractă; prin tratarea ei cu apă fierbinte sub întindere poate fi fixată la anumite lungimi care se pot păstra pînă cînd va fi supusă unui nou tratament termic în mediu umed.

Datorită acestor proprietăţi, temperatura apei şi a vaporilor de apă cu care lîna se tratează în procesele tehnologice au mare însemnătate asupra conservării proprietăţilor ei mecanice. În cele ce urmează se vor descrie metodele de analiză necesare la identificarea şi determinarea cantitativă a degradării lînii şi a cauzelor care le-au produs.

2.1. Metode microscopice

Unele degradări, în special cele mecanice, se pot determina folosind metode bazate pe folosirea microscopului prin procedeele:

— folosirea de preparate fără gonflare şi fără vopsirea fibrei;

— preparate în apă cu glicerină;

— preparate observate cu microscopul cu lentile cu refracţii mari, care fac ca structura exterioară să dispară sau să apară foarte slab, scoţînd în evidenţă rupturile transversale sau găurile produse în fibre prin clorurare;

— preparate aşezate numai pe jumătate în lichid, pentru cercetarea suprafeţei fibrelor respectiv a păturii solzoase;

Scanned with OKEN Scanner

— folosirea de preparate vopsite sau gonflate, avînd în vedere că porţiunile degradate se vopsesc mai puternic şi că prezintă alte aspecte la microscop cînd sînt gonflate.

Preparate pentru microscop cu sare de diazoniu (Pauly). Metoda se bazează pe însuşirea tirozinei din stratul cortical al fibrei de lînă, de a se cupla cu o sare de diazoniu colorată.

Lîna nedegradată rămîne necolorată, datorită lipsei de tirozină din stratul solzos. La o fibră degradată reactivul pătrunde pînă la stratul cortical, dînd cu tirozina un compus azoic a cărui culoare variază după intensitatea degradării, de la portocaliu la roşu.

Tehnica de lucru. Se introduc cîteva fibre de lînă într-o capsulă de sticlă şi se acoperă cu reactiv, se lasă să stea 15 minute, apoi se examinează la microscop la o mărire de aproximativ 50. Criteriul de apreciere a degradării, este după cum urmează:

— fibra sănătoasă nu reacţionează cu reactivul;

— fibra aproape neatacată prezintă la unul din capete o coloraţie gălbuie-roşcată;

— fibra parţial degradată prezintă coloraţii pe toată suprafaţa ei;

— fibra degradată se vopseşte în roşu închis pe o pătrime din suprafaţa ei;

— fibra complet degradată se vopseşte pe toată suprafaţa omogen, în roşu-închis.

Din fiecare mostră se iau 4—5 serii de cîte 20 de fibre, iar media rezultatelor se exprimă în procente.

Reactivul (acidul diazo-benzen-sulfonic) fiind foarte instabil, s-a studiat de către diferiţi cercetători înlocuirea acestuia cu sărurile diferiţilor coloranţi diazotabili.

Astfel s-a propus, pentru reacţie, Echtgelbsaltz CC, care se dizolvă în apă rece: se adaugă apoi soluţie de carbonat de sodiu pînă la reacţia alcalină. Proba de lînă umezită se tratează cu aceeaşi soluţie de diazotare timp de cîteva minute. Se cercetează lîna la microscop în felul arătat mai sus.

Lîna se colorează în bej, iar porţiunile degradate se colorează în roşu. Lîna degradată se colorează în roşu.

Reactivi: Reactivul se prepară astfel: 2 g acid sulfanilic, dizolvate în 2 g apă distilată şi 2 ml acid clorhidric concentrat se diazotează cu 1 g azotit de sodiu şi 2 ml apă distilată, răcit la temperatura de —2°C. Acidul benzen-sulfonic format, se aduce pe o hîrtie de filtru şi se dizolvă într-o soluţie de carbonat de sodiu 10% la temperatura de 5°C.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivul este instabil și de aceea trebuie proaspăt preparat pentru fiecare determinare. Temperatura scăzută trebuie menținută tot timpul, pentru că în caz contrar produsul se descompune într-o substanță de culoare roșie, care vopsește și lîna sănătoasă în aceeași culoare cu cea degradată, ceea ce conduce la rezultate eronate.

Metodă de colorare fluorescentă. Metodele de determinare a degradării lînii prin colorare, d.e. metoda Pauly — aplicate în mod corect pot indica intensitatea, severitatea unei anumite acțiuni chimice, dar nu indică nimic despre natura modificării chimice. Au fost făcute progrese prin folosirea coloranților fluorescenți tiazolici și xantenici cu care se colorează fibra de lînă cheratinizată în secțiune. Unii din acești coloranți diferențiază orto de paracortex, iar alții indică granițele celulelor corticale și resturile nucleare.

Pentru determinarea naturii degradărilor chimice la lînă pot fi folosiți coloranții: Rodamin 3 *GO*, portocaliu acridin, Uranin și un amestec de Tioflavin *T* cu Geranin *G*, în concentrație de 0,1%. Secțiunile transversale se obțin prin încorporarea fibrelor într-o soluție de iso-butil-metacrilat în toluen și ceară Estax. Secțiunile transversale trebuie să aibe 5 microni. Pentru observarea la microscop a secțiunilor, lumina este filtrată printr-o lentilă Chance's Oxl și printr-o soluție de sulfat de cupru 10%. Lentilele Chance's Oxl transmit radiații de 300 . . . 400 nm și peste 670 nm, seria superioară fiind înlăturată de soluția de sulfat de cupru. Pentru mărirea contrastului se folosesc condensatori de cîmp întunecat. În tabelul 20 sînt date observațiile făcute asupra colorării și fluorescenței prezentate de fibrele de lînă în urma diferitelor tratamente tehnologice.

2.2. Metode chimice

Metode calitative. Se folosesc numeroase reacții coloristice cu care se identifică degradarea lînii: sarea de diazoniu, reacția biuretului, reacția xantoproteică. În tabelul 21 se prezintă reacția coloristică pentru identificarea degradării lînii.

În funcție de cele constatate la aceste analize preliminare, se stabilește metoda de lucru și se efectuează analiza amănunțită a fibrei.

Reacția biuretului. Este dată de toate combinațiile cu mai multe legături CO—NH în moleculă, fiind specifică biuretului, care rezultă din condensarea a două molecule de uree prin eliminare de

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr. 20

Colorarea fluorescentă a fibrelor de lină în funcție de tratamentele tehnologice aplicate

Colorare / Tratamentul fibrei	Portocaliu Acridin	Rodamin 3 GO	Uraniu	Colorare combinată
Fibre netratate	Structură bilaterală; orto-cortexul dă fluorescență galbenă-portocalie și para-cortexul, verde	Fluorescență portocalie și verde cu portocaliu la marginile solzilor	Structură bilaterală; orto-cortexul dă fluorescență verde închis, iar para-cortexul verde deschis	Fluorescență verde
Fibre tratate alcalin	Structură bilaterală; orto-cortexul dă fluorescență portocalie și para-cortexul verde	Structură bilaterală distinctă; orto-cortexul dă fluorescență portocalie sau roșie, iar para-cortexul galben sau portocalie	Structură bilaterală; orto-cortexul dă fluorescență verde albăstrui și paracortexul verde	Fluorescență verde; unele fibre arată structură bilaterală, orto-cortexul dă fluorescență verde și para-cortexul cafenie
Fibre tratate acid	Fluorescență cu suprafețe galbene de degradare locală	Fluorescență verde cu suprafețe cafenii sau portocalii de degradare locală	Fluorescență verde strălucitoare	Fluorescență albastră cu roșu pe suprafețele de degradare locală
Fibre tratate cu apă oxigenată	Fluorescență de culoarea flăcării	Fluorescență roșu închis	Fluorescență cenușie albăstruie	Structură bilaterală; orto-cortexul dă fluorescență cafenie și para-cortexul verde

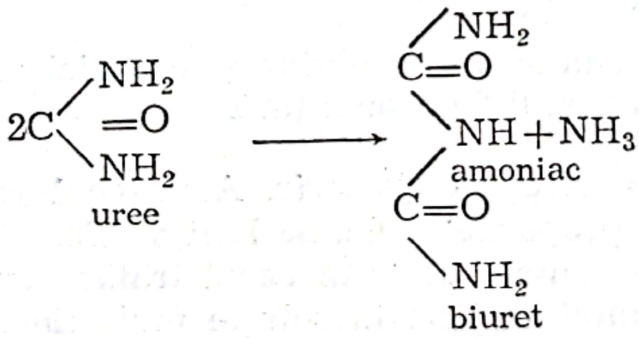
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr. 21

Reacția coloristică pentru identificarea degradării lînii

Reacția	Comportarea lînii degradate
Reacția biuretului (determinarea produselor reductive ale albuminei)	Colorare violetă a băii de lucru, respectiv a lînii degradate chimic.
Reacția sare de staniu	Lîna degradată alcalin se vopsește în negru-maron prin formarea de sulfură de staniu
Reacția diazo	Colorare roșie la degradări chimice și mecanice. Lînurile nedegradate nu dau nici o culoare. Lîna puțin degradată, dă culoare galben-roșie, numai la capătul fibrelor. Lînurile degradate mediocru dau culoare roșie din loc în loc. Lînurile puternic degradate 1/4 sau 1/2 prezintă fibre colorate în roșu. Lîna complet degradată, dă culoare roșie pe toată suprafața fibrelor.
Reacția indigo-carmin	Locurile degradate sînt colorate albastru.
Reacția azotat de argint	Lîna degradată este colorată de la maron deschis pînă la negru.

amoniac. Astfel, în molecula biuretului se găsesc grupări peptidice, la fel ca și în cazul proteinelor din lînă.



În mediu alcalin, biuretul dă cu soluțiile sărurilor de cupru o colorație violetă — albastră, formînd săruri complexe.

De asemenea, prin degradare, lîna își transformă, în măsura în care este atacată, funcțiile aminice în biuret. Degradarea ei se poate deci determina colorimetric după reacția biuretului.

Se procedează astfel:

Proba de lînă se umezește, se lasă o oră în atmosferă de 65% umiditate, se tratează cu o soluție de 1% carbonat de sodiu, se

scoate și se introduce într-un amestec de 10 ml hidroxid de sodiu și 2 ml 0,05 *n*, sulfat de cupru. Se încălzește puțin. Lîna nedegradată se colorează de la violet pînă la negru, în funcție de gradul de degradare.

Reacția cu soluție de zahăr. Se prepară o soluție de zahăr concentrat, dizolvîndu-se la cald 65 g zahăr în 100 ml apă. Se introduce lîna în această soluție, apoi se cufundă cîteva secunde într-o soluție concentrată de acid sulfuric. Materialul, spălat repede, prezintă o coloratie roșiatică. Experiența se face la rece cu multă atenție, deoarece în cazul cînd acidul este prea concentrat și materialul se ține în el mai îndelungat, zahărul din soluție se carbonizează și nu se mai obține o coloratie normală.

Lîna trebuie introdusă întîi în soluția de zahăr, iar nu în acid. În caz contrar, absoarbe acid sulfuric și nu mai dă reacție coloristică.

Reacția Xantoproteinică. Se prepară o soluție de acid azotic cu densitatea de 1,05, în care se introduce lîna. După ușoară încălzire, aceasta se colorează în galben. Imediat ce se observă această culoare, încălzirea se oprește, materialul se scoate și se spală. Culoarea galbenă se datorește nitrării care intervine în radicalii acrilici purtători de grupe fenolice din proteine.

Dacă se lasă mai mult în reactiv, lîna se descompune pentru a forma un precipitat galben.

Tratînd lîna (scoasă la timp din reactiv) cu o soluție de amoniac concentrat culoarea ei se închide.

Coloratia galbenă se poate obține și cu acizi mai diluați, dar în acest caz nu va fi destul de pronunțată.

Reacția cu amestecul sulfonitric. Amestecul rece din acizi sulfuric și azotic, în proporție egală, dă lînii o coloratie galbenă. Culoarea va fi mai pronunțată decît în cazul tratării cu acid azotic simplu. Dacă materialul se lasă în soluție mult timp, culoarea se închide și pînă la urmă se formează un precipitat negru.

Reacția cu mercur. Se dizolvă 20 g mercur în aceeași greutate de acid azotic de densitate 1,4 și se diluează cu un volum egal de apă.

Soluția de azotat mercuric astfel preparată se încălzește într-o capsulă de porțelan pe baia de apă pînă cînd nu mai ies vapori nitroși, adică pînă la depărtarea completă a excesului de acid azotic și se diluează din nou pînă la dublu. Cu acest reactiv lîna se va colora la rece, în roșu — intens în timp mai îndelungat, iar în

Scanned with OKEN Scanner

soluție ușor încălzită, în cîteva minute. Reacția se datorește resturilor fenolice de tirozină.

Reacția sulfurii de plumb. Lîna degresată se colorează negru prin fierbere cu o sare de plumb, din cauza hidrogenului sulfurat eliminat de resturile de cisteină. În prezența sărurilor solubile de plumb, hidrogenul sulfurat formează sulfură de plumb, de culoare neagră.

Pentru prepararea reactivului, se dizolvă 2 g acetat de plumb în 50 ml apă distilată și se adaugă o soluție de hidroxid de sodiu provenită din 2 g hidroxid de sodiu, dizolvate în 50 ml apă distilată. Amestecul trebuie făcut la rece după care se încălzește pînă la fierbere. Se răcește la 60°C sau se adaugă 0,3 g fuxină dizolvată în 5 ml alcool absolut; apoi totul este adus la un volum de 100 ml.

Trebuie lucrat cu exactitate pentru a nu se precipita oxidul de plumb din această soluție. Soluția de fuxină nu este strict necesară și în unele cazuri este preferabil să nu se utilizeze, deoarece poate provoca precipitarea oxidului de plumb.

Introdusă în soluția preparată în modul descris, lîna se colorează mai întîi în roșu, pe urmă în brun și numai peste cîteva ore în negru. În mediu acid se va petrece mai repede, iar după înnegrire fibrele se dizolvă imediat, formînd un precipitat negru.

Reacția cu acid diazo-benzen-sulfonic pentru identificarea lînii cu solzi atacați. Tirozina ($HO—C_6H_4—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CO_2H$) se găsește numai în cheratina din coajă. Numai în cazul cînd solzii sînt distruși dintr-o cauză oarecare (carbonizare, lovire mecanică etc.) reactivul, a cărui descriere urmează, intră în coajă și dă cu tirozina o colorație roșie caracteristică.

Reactivul se prepară astfel: se dizolvă 2 g acid sulfanilic în 3 ml de apă rece, peste care se adaugă 2 ml acid clorhidric concentrat apoi se diazotează treptat, cu 1 g azotat de sodiu în puțină apă răcită. Precipitatul incolor de acid diazo-benzen-sulfonic se separă prin filtrare, se spală cu apă răcită, la temperatura de —2°C, apoi se spală cu alcool, cu eter, se usucă și se dizolvă în soluție rece de carbonat de sodiu 10%.

După 15 minute de îmbibare în această soluție proaspăt preparată și răcită, proba de lînă se scoate, se spală, se usucă și se studiază la microscop.

Lîna neatacată rămîne incoloră și numai în părțile alterate se colorează în roșu-portocaliu. Degradările cauzate de alcalii apar mai evidente decît cele cauzate de acizi.

Prezența substanțelor de protecția lînii pot falsifica rezultatele.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivul trebuie imediat folosit, deoarece este instabil.

Culoarea roşie se datoreşte cuplării derivatului diazoic cu resturile fenolice din proteină şi anume, ale tirozinei.

Se studiază la microscop 100 fibre şi după natura degradărilor constatate cu reacţia diazotării se divide în 5 grupe:

— Grupa *I* — fibre complet incolore (neatacate);
— Grupa *II* — fibre cu degradări locale (atacate local);
— Grupa *III* — fibre egal colorate galben (slab atacate);
— Grupa *IV* — fibre colorate roşu-portocaliu deschis (atacate ceva mai mult);
— Grupa *V* — fibre colorate roşu-închis (puternic atacate).

Indicele de degradare se obţine divizînd numărul fibrelor de la grupa *I* prin *1*, numărul fibrelor de la grupa *II* prin *2*, numărul fibrelor de la grupa *III* prin *3*, numărul fibrelor de la grupa *IV* prin *4*, numărul fibrelor de la grupa *V* prin *5* şi făcînd suma rezultatelor.

Reacţia cu acid azotic şi fenoli. Se tratează lîna cu acid azotic, apoi se îmbibă cu o soluţie alcalină de fenoli şi se obţin următoarele coloraţii:

— cu rezorcină culoare portocalie;
— cu pirogalol culoare galbenă-cafenie;
— cu α-naftol culoare roşie;
— cu β-naftol culoare roşie.

Reacţia Viertel-Kreis. Reacţia Viertel-Kreis se utilizează pentru identificarea tipului de degradare a lînii. Astfel, dacă fibra a suferit degradări prin tratare cu acizi, timpul de solubilizare este de 1—2 minute. Dacă fibra este slab degradată acid, timpul de solubilizare este de 4—5 minute. Dacă fibra este nedegradată, durata este de 6—8 minute. Fibrele degradate alcalin au ca timp de solubilizare 15 minute. La fibrele tratate alcalin mai intens durata poate depăşi 60 minute. Reacţia este influenţată de temperatură. Timpii de solvire sînt daţi pentru temperatura de 20°C.

Tehnica de lucru. Se prepară o soluţie de 20 g hidroxid de potasiu în 50 ml amoniac concentrat (25%); amoniacul va fi răcit în prealabil în curent de apă, adăugarea hidroxidului de potasiu se face în porţiuni mici. După dizolvare se lasă balonul să se răcească timp de 15 minute pentru a se degaja excesul de amoniac. După acest timp, balonul se astupă cu un dop de cauciuc. Din acest reactiv se pune pe o lamă de microscop peste fibrele de lînă de studiat, o

Scanned with OKEN Scanner

picătură. Se acoperă cu o lamelă și se pune la microscop cu o mărire de 250 x. În momentul adăugării picăturii de soluție de hidroxid de potasiu se pornește un cronometru. Controlul microscopic permite să se observe cînd fibrele încep să se gonfleze și să apară umflături analoage reacției Alworden. Cînd au apărut mai mult de 3 umflături se oprește cronometrul. Timpul de reacție va fi diferit în funcție de natura degradării.

Metode cantitative. *Metoda Pauly*. Se tratează 3 g de lînă de cercetat cu o soluție de azotat de sodiu (0,5 g acetat de sodiu în 150 ml apă), la temperatura camerei timp de 10 minute. Se adaugă 50 ml soluție diazo (15 g/l sare de diazoniu a acidului sulfanilic sau *m*-nitro-*o*-anisidină) și se menține sub agitare permanentă timp de 10 minute.

Se pipetează 100 ml din conținutul balonului în care s-a efectuat operația și se titrează cu β-naftol (1,44 g β-naftol se dizolvă într-o soluție care conține 15 ml hidroxid de sodiu n/l în 400 ml apă). Se adaugă 25 ml soluție carbonat de sodiu 10%, se completează la 500 ml și se filtrează.

Într-un pahar conic se introduc 50 ml apă care conține 0,25 g bicarbonat de sodiu, 0,5 ml soluție amidon 5%, 0,5 ml soluție iod (1 g iod se dizolvă în 30 ml soluție de 5% iodură de potasiu și se aduce la 100 ml) și sub agitare, cei 100 ml soluție diazo.

Se titrează cu soluția de β-naftol sub continuă agitare, la început mai repede, apoi mai încet. La adaosul inițial de β-naftol, culoarea soluției devine brun-murdar apoi oranj-brun. La sfîrșit se titrează în picătură pînă ce culoarea nu se mai deschide și rămîne roșie-oranj. Este necesar să se efectueze și o probă martor. 1 ml soluție β-naftol conține 2,88 mg β-naftol și corespunde la 4,6 mg reactiv sare de diazoniu a acidului sulfanilic.

Din numărul de ml consumați pentru proba martor, se scade numărul de ml consumați pentru proba de lînă, diferența reprezentînd (mg) diazotat fixat de lînă.

La un consum de 2,5 mg diazotat, lîna este considerată nedegradată. Pentru un consum de 2,5—3,5 mg diazotat, lîna este ușor degradată. Pentru un consum de la 3,5—6 mg diazotat consumat, lîna este degradată.

La peste 6 mg diazotat, consumat, lîna este puternic degradată.

Reactivi: pentru prepararea reactivului se dizolvă 50 g acid sulfanilic în 250 ml soluție 10% hidroxid de potasiu și se adaugă soluție de hidroxid de potasiu pînă cînd hîrtia de turnesol devine slab albastră.

Scanned with OKEN Scanner

Soluţia limpede a sării de potasiu a acidului sulfanilic se răceşte la temperatura de —2°C şi se amestecă cu 200 ml soluţie răcită de azotit de sodiu 0,1 n. Amestecul turnat într-o pîlnie de separare se lasă să curgă în picătură într-o soluţie de 80 ml acid clorhidric concentrat plus 40 ml apă răcită la temperatura de —2°C.

Din soluţie se depun după un anumit timp cristale de sare de diazoniu.

Diazotarea trebuie urmărită cu hîrtie de amidon, care trebuie să se albăstrească tot timpul; în momentul în care nu se albăstreşte trebuie să se adauge soluţie de azotit.

După cristalizarea sării de diazoniu, excesul de soluţie se filtrează printr-o pîlnie de porţelan. Cristalele se spală cu o cantitate mică de apă răcită la temperatura de —2°C, apoi cu alcool şi eter. Este important ca pe cristale să nu rămînă urme de alcool, care ar putea să provoace mai tîrziu o nestabilitate a sării de diazoniu.

Cristalele se usucă prin întindere şi frecare pe o placă de porţelan poros.

Preparatul este stabil dacă se păstrează la rece şi la întuneric; la manipularea lui în continuare se va lucra cu ochelari de protecţie.

Metoda cupro-amoniacală. Se foloseşte în cazul degradării acide, uşor alcaline şi oxidative. Metoda se bazează pe fixarea cuprului de către lîna degradată.

Prin tratarea lînii degradate cu o soluţie cupro-amoniacală de concentraţie cunoscută şi prin determinarea ulterioară a concentraţiei, se poate afla, făcînd diferenţa, cuprul legat, deci nivelul de degradare al lînii.

Se introduc într-un pahar 2 g lînă, peste care se toarnă 99 ml soluţie de sulfat de cupru 3 g/l (măsuraţi cu biuretă) şi un ml amoniac centrat. Se menţine 15 minute la temperatura camerei. Se spală lîna şi se centrifughează.

După o degradare alcalină, lîna este vopsită în soluţie cuproamoniacală, în cenuşiu; la degradarea oxidativă se obţin nuanţe de violet.

Pentru determinarea cantitativă se procedează astfel: se pipetează din soluţia în care a fost introdusă lîna, 20 ml, care se diluează cu 40 ml apă, se acidulează cu un ml acid clorhidric concentrat (37%) şi se adaugă 10 ml soluţie 10% de iodură de potasiu. Se lasă să stea 1 minut la întuneric şi se titrează cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 n, în prezenţa amidonului.

Se face o probă martor.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de 1 ml soluție tiosulfat de sodiu 0,1 *n* corespunde la 6,3 mg cupru.

Din numărul de ml tiosulfat de sodiu consumați la proba martor, se scade numărul de ml consumați la proba de lînă și se obține cantitatea de cupru fixată, care crește cu nivelul de degradare al lînii. La un consum de 1—20 mg cupru fixat corespunde lîna nedegradată; între 20—30 mg cupru corespunde lîna foarte puțin degradată; la 30—50 mg cupru, corespunde lîna puțin degradată, iar de la 50—76,5 mg cupru corespunde lîna degradată.

Determinarea sulfului. Lîna dizolvată cu hidroxid de sodiu degajă oxigen și hidrogen sulfurat. Acest hidrogen sulfurat reprezintă 1/2 din sulful cistinei și se titrează în mediu puternic acid pentru a împiedica legarea iodului la grupele aminice ale lînii.

La lîna degradată alcalin, conținutul în cistină este mai mic decît la lîna nedegradată.

Tehnica de lucru. Se dizolvă 1 g de lînă la fierbere pe baia de apă în 25 ml hidroxid de sodiu 10%, într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent. Dizolvarea durează aproximativ 20 minute.

După dizolvare, se trece soluția obținută într-un balon cotat de 100 ml, se iau 25 ml din soluție, se adaugă 20 ml soluție de iod 0,1 *n*, acidulată cu 12 ml acid clorhidric 10%. Excesul se retitrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 *n* în prezența amidonului ca indicator. Un ml tiosulfat 0,1 *n* corespunde la 1,7 mg sulf, respectiv la 12 mg cistină.

Determinarea azotului total. Se aplică metoda Kjeldahl. Pentru aprecierea nivelului de degradare al lînii trebuie determinat și procentul de azot labil, care crește cu nivelul de degradare. Cantitatea procentuală de azot labil, raportată la cantitatea de azot total, reprezintă nivelul de degradare al lînii.

Determinarea aminoacizilor. Determinarea aminoacizilor a găsit o largă aplicare în detectarea diverselor genuri de degradare a lînii pe care le poate suferi în tratamentele industriale.

Două grupe de aminoacizi sînt interesați din acest punct de vedere:

— aminoacizi care nu există în lîna brută și se formează la unele alterări. Este cazul lantioninei și a acidului cisteic.

Scanned with OKEN Scanner

— aminoacizi care intră în compoziţia chimică a lînii brute, se distrug selectiv în cursul diferitelor tratamente tehnologice. Este cazul triptofanului şi a cistinei.

2.2.1. Determinarea spectrofotometrică a conţinutului de cistină şi cisteină

Cistina este un acid aminat fiind foarte reactiv. Grupa disulfură este atacata de numeroşi agenţi utilizaţi în prelucrarea tehnologică a lînii. În timp ce tratamentele acide nu afectează decît lejer cistina, agenţii alcalini, oxidanţi şi reducători, vaporii de apă, tratamentele termice, lumina, distrug mai mult sau mai puţin, alterarea fibrei fiind adesea însoţită de o diminuare a conţinutului de cistină.

Pentru determinarea conţinutului de cistină şi cisteină, lîna este hidrolizată în mediu slab acid. Hidrolizatul reacţionează în prezenţa metabisulfitului de sodiu cu acidul fosfo-18 Wolframic formînd un complex albastru a cărui intensitate este proporţională cu cantitatea de cistină şi cisteină din hidrolizat. Densitatea optică a coloraţiei albastre este determinată spectrofotometric, iar conţinutul de cistină şi cisteină se obţine prin calcul.

Tehnica de lucru. Proba de analizat se extrage cu clorură de metilen în aparatul Soxhlet timp de 2 ore, cu o viteză de minimum 6 sifonări pe oră. După evaporarea clorurii de metilen din probă se continuă extracţia cu apă distilată, introducînd mai întîi proba timp de o oră în apă distilată la temperatura de (20 ± 2)°C şi apoi încă o oră la temperatura de (60 ± 5)°C. Extracţia se face de fiecare dată la un raport de flotă 1 : 100, agitîndu-se din timp în timp. Se elimină excesul de apă din proba extrasă prin aspirare sau centrifugare după care se usucă în aer liber. Din proba astfel pregătită se introduc 0,5 g într-o fiolă de cîntărire. Fiola de cîntărire se introduce cu capacul alături în etuvă şi se usucă la temperatura de (105 ± 3)°C. După uscare se acoperă fiola cu capacul, se scoate din etuvă şi se transferă imediat în exicator unde se lasă să se răcească timp de 30 minute şi apoi se cîntăreşte cu precizie de $\pm0{,}0001$ g.

Se transferă 0,3 g din conţinutul fiolei de cîntărire într-un balon cotat de 100 ml, şi se cîntăreşte fiola din nou pentru determinare. Diferenţa reprezintă masa materialului uscat luat pentru determinare. Se adaugă 8 ml acid sulfuric 6 *n*, se introduce balonul în etuvă la (105 ± 3)°C. Se agită proba după 30 minute, 1 h, 1,5 h, 2,5 h. După 10 ore se scoate balonul din etuvă, se răceşte la temperatura de (20 ± 2)°C şi se aduce la semn cu apă. Se filtrează 50 ml hidrolizat printr-un creuzet filtrant.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinarea conținutului de cisteină, 5 ml hidrolizat se introduc într-un balon cotat de 25 ml, se adaugă 15 ml soluție tampon, apoi doi ml reactiv acid fosforic-18 Wolframic. Se agită, se lasă în repaus timp de 30 minute. Se aduce la semn cu apă, se agită și se determină densitatea optică. Se împarte valoarea obținută la 5 și se obține densitatea optică pentru conținutul de cisteină din hidrolizat.

Pentru determinarea conținutului de cistină și cisteină, 1 ml de hidrolizat se introduce într-un balon cotat de 25 ml, se adaugă 5 ml soluție tampon apoi 2 ml reactiv acid fosfo-18 Wolframic. Se agită, se lasă în repaos timp de 30 minute. Se aduce la semn cu apă, se agită și se măsoară densitatea optică, obținînd astfel conținutul de cisteină și cistină.

Pentru etalonarea colorimetrică, 1 ml soluție etalon de cistină se introduce într-un balon cotat de 25 ml, se adaugă 5 ml soluție tampon, apoi 1 ml metabisulfit de sodiu, 2 ml reactiv acid fosfo-18 Wolframic. Se agită, se lasă în repaos timp de 30 minute. Se aduce la semn cu apă distilată, se agită și se măsoară densitatea optică pentru conținutul de cistină din soluția etalon (*Cet*). Valoarea lui *Cet*, trebuie să fie cuprinsă între 0,56—0,70. În caz contrar se va utiliza o cuvă de grosime mai mică, sau o cantitate de hidrolizat cu conținut mai mic de cistină și cisteină.

Conținutul de cistină și cisteină exprimată în procente (C_T) față de masa probei uscate luate pentru determinare se calculează cu formula:

$$\text{cistină} + \text{cisteină} = (C_T) = \frac{(Cs \cdot Ci)}{25 \cdot Cet \cdot mu} \cdot 100\%,$$

în care:

mu este masa probei uscate luate pentru determinare în g;
Ci — densitatea optică a cisteinei din hidrolizat;
Cs — densitatea optică a cistinei și cisteinei din hidrolizat;
Cet — densitatea optică a cistinei din soluția etalon.

Aparatură: spectofotometru sau fotometru cu filtru pentru 720—890 nm, cuve cu grosimea stratului de 10 mm—50 mm, aparat de extracție Soxhlet, etuvă cu ventilație naturală pentru uscare la temperatura de (105±3)°C, creuzete filtrante din sticlă tip 1 G_3, vas de trompă cu garnitură de cauciuc pentru fixarea creuzetului filtrant, balon cotat de 250 ml, 1000 ml, vas conic, pipete gradate de 1 ml—5 ml.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi: reactivii folosiţi trebuie să fie de calitate pentru analiză (p.a), sau de calitate echivalentă. Apa trebuie să fie bidistilată sau de puritate echivalentă (în text „apă").

Acid sulfuric 6 *n* (150 ml acid sulfuric (ρ=1,84 g/ml) se aduce la balon cotat de 1000 ml, cu apă); soluţie tampon acetat (*p*H=5,6), (se dizolvă 300 g acetat de sodiu (dihidratat) în 24 ml acid acetic glacial, 1 mg sulfat de cupru (pentahidratat) în apă şi se aduce la balon cotat de 1000 ml); acid fosfo-18 Wolframic (200 g Wolframat de sodiu (dihidratat, sine molibden) se dizolvă în 400 ml apă distilată, la care se adaugă 100 ml acid fosforic 85%, se fierbe sub reflux timp de o oră, se îndepărtează refrigerentul, se adaugă apă de brom picătură cu picătură pînă se obţine o coloraţie galben-brună. Se elimină excesul de brom prin fierbere timp de 15 minute, se răceşte, se filtrează şi se aduce la balon cotat de 1 l, cu apă; se păstrează filtratul obţinut într-o sticlă brună cu dop rodat); soluţie de metabisulfit de sodiu (se dizolvă 10 g metabisulfit de sodiu în apă şi se aduce la balon cotat de 100 ml; se păstrează la întuneric; soluţia poate fi utilizată maximum 20 de zile); soluţie etalon de cistină (se dizolvă 100 mg cistină în 20 ml acid sulfuric 6 *n*, se aduce la balon cotat de 250 ml cu apă); cistina se usucă într-un exicator cu clorură de calciu care se păstrează la întuneric; clorură de metilen cu interval de distilare între 39—41°C, iar rezidiul la evaporare a 100 ml nu trebuie să depăşească 1 mg; soluţia de referinţă (pentru toate măsurătorile de densităţi optice, se va utiliza apă ca soluţie de referinţă).

2.2.2. Determinarea conţinutului de acid cisteic prin electroforeză pe hîrtie şi colorimetrie

Acidul cisteic este unul din produsele de oxidare a acizilor aminaţi cistină/cisteină. Conţinutul de acid cisteic din lîna brută este foarte scăzut şi creşte cu degradarea fotochimică (expunere la intemperii). Metodele de apretare, albire, clorare, duc la creşterea conţinutului de acid cisteic.

Dozarea cantitativă permite determinarea gradului le oxidare, natura sa. Determinarea conţinutului de acid cisteic constă în hidroliza probei de lînă şi separarea acestuia de alţi acizi aminaţi existenţi în hidrolizat, prin electroforeză pe hîrtie. Banda de hîrtie care conţine acid cisteic, colorată este eluată. Prin comparare cu o cantitate determinată de acid cisteic, depus în acelaşi timp, se poate determina cantitativ prin colorimetrie conţinutul în acid cisteic.

Tehnica de lucru. Proba de analizat se extrage în clorură de metilen timp de o oră într-un extractor Soxhlet cu o viteză de mini-

Scanned with OKEN Scanner

mum 6 cicluri pe oră. După extracţie cu clorură de metilen, se elimină celelalte impurităţi insolubile prin extracţie cu apă distilată, se desfibrează şi se mărunţeşte proba. Se cîntăresc în acelaşi timp două probe de cîte 1 g. O probă se introduce într-o fiolă de cîntărire şi se usucă în etuvă la temperatura de (105±3)°C pînă la masă constantă şi se determină umiditatea. Cealaltă probă cîntărită cu precizie de ±0,0001 g se hidrolizează cu 20 ml acid clorhidric 5 *n* măsuraţi cu o pipetă şi introduşi într-un balon prevăzut cu refrigerent cu reflux. Balonul se menţine într-o baie termostată timp de 10 ore la temperatura de 105°C. După hidroliză conţinutul balonului se toarnă într-o capsulă de porţelan şi se evaporă pe un evaporator rotativ, pe baie de apă la temperatura de 50°C. Pentru a elimina acidul clorhidric în exces se reia cu cîte 10 ml apă distilată şi se evaporă, această operaţie se repetă de 3 ori. Se trece reziduul obţinut cantitativ cu puţină apă distilată într-un balon cotat de 5 ml şi se aduce la semn.

Electroforeza. Se prepară fîşii de hîrtie Watman nr. 2 sau 4 cu dimensiunile: lăţime 30 mm şi lungime de 300 mm. Se trage cu un creion moale la mijlocul benzii linia de start cu ajutorul pipetei de precizie (pipetă histologică) se spotulează pe linia de start 0,01 ml hidrolizat. De obicei la aparatul de electroforeză încap 6 benzi de hîrtie. Pe două benzi se pune aceiaşi cantitate de hidrolizat, iar pe alte două se spotulează aceiaşi cantitate din soluţia etalon de acid cisteic. Poziţia pipetei faţă de banda de hîrtie Wathman va fi perfect perpendiculară pentru ca pata să se formeze în condiţii bune. După uscarea petelor, benzile de hîrtie se pulverizează fin cu soluţie tampon *p*H=3,5 şi se aşază pe puntea de plexiglas în camera de electroforeză (celulă). Se umplu în prealabil celulele electroziloor din cameră cu soluţie tampon *p*H=3,5 şi se efectuează apoi electroforeza sub o tensiune de 5—8 volţi/cm (200—300 volţi pe lungimea hîrtiei). Electroforeza durează timp de 5 ore. După terminarea electroforezei benzile se usucă la temperatura camerei timp de 12 ore şi timp de 30 minute la temperatura de 70°C. Benzile astfel uscate sînt developate ca orice cromatogramă obişnuită cu ninhidrină-clorură de cadmiu. După 45 minute de pulverizare, aminoacizii sînt astfel separaţi: polul pozitiv — acidul cisteic la cca 6 cm de linia de start; polul negativ — glicină, alanină, cisteină, lantionină, zonă neutră. Cu un creion moale se conturează petele, apoi se decupează cu o foarfecă şi se extrag într-o eprubetă timp de 30 minute cu 5 ml alcool metilic, la temperatura camerei.

Colorimetrarea se efectuează la o lungime de undă de 500 nm ±10 nm, utilizînd cuve de 10 mm. Valorile extracţiilor se situează

între 0,2 și 0,7. Dacă se obțin valori ale extincției foarte ridicate sau dacă se prevăd conținuturi mari de acid cisteic, se utilizează o cantitate mai mică de material, sau hidrolizatul se diluează la balon cotat de 10 ml.

Conținutul de acid cisteic se calculează cu relația:

$$C=\left[\frac{C_S \times V_T}{V_H \times 10^6} \cdot \frac{E_H}{E_S \times M}\right] \cdot 100 \ [\%],$$

în care:

C este conținutul de acid cisteic în procente;
M — masa fibrelor de lînă analizate, în g;
E_H — extincția zonei de acid cisteic din hidrolizat;
E_s — extincția zonei de acid cisteic din soluția standard;
Cs — cantitatea depusă de acid cisteic din soluția standard, în μg;
V_T — volumul din balonul cotat cu hidrolizat, în ml;
V_H — cantitatea de hidrolizat depusă, în ml.

Cînd Cs, V_T și V_H au valori constante relația poate fi simplificată astfel:

$$C=F \cdot \frac{E_H}{E_S \cdot W} \cdot 100 \ [\%].$$

Aparatură: aparat de electroforeză, spectrofotometru, evaporator rotativ, baie termostată.

Reactivi: alcool metilic; acid clorhidric 5,7 n — care se obține prin distilare azeotropică; reactiv ninhidrină — cadmiu — 100 mg acetat de cadmiu se dizolvă în 100 ml acetonă și 1 g ninhidrină; reactivul poate fi păstrat într-o sticlă brună în frigider timp de o săptămînă; soluție tampon pH=3,5—10 ml piridină, 100 ml acid acetic glacial și 890 ml apă distilată; soluție standard de acid cisteic — într-o fiolă de cîntărire de 100 ml se dizolvă în apă distilată 110,6 mg acid cisteic monohidrat (corespunzînd la 100 mg acid cisteic anhidru); înainte de cîntărire se usucă acidul cisteic timp de 24 de ore la temperatura de 70°C.

2.2.3. Determinarea spectrofotometrică a conținutului de tirozină

Sub influența agenților oxidanți — apă oxigenată, tirozina este distrusă. Oxidanții pe bază de clor și peroxid de clor distrug tirozina.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica de lucru. 0,150 g lînă absolut uscată la temperatura de (105±3)°C se introduc într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă 12,5 ml soluție acid sulfuric 30% și se hidrolizează la temperatura de (105—110)°C, timp de 8 ore, agitînd din oră în oră. Apoi se răcește și se aduce la semn cu apă distilată. Se agită bine soluția; 12,5 ml hidrolizat se introduc în al doilea balon cotat de 50 ml, se adaugă 5 ml soluție sulfat mercuric. Probele se lasă timp de 14 ore pînă la formarea complexului colorat. Se adaugă în continuare 4 ml soluție de nitrit de sodiu 0,2% proaspăt preparat. După 10 minute se agită baloanele și se completează cu apă distilată pînă la semn, se agită din nou și se filtrează prin hîrtie de filtru. Filtratul se introduce în cuvele de 10 ml ale fotocolorimetrului și se măsoară extincția față de proba martor. Pentru calibrare se execută o probă etalon din tirozină astfel: 20 mg tirozină se introduc într-un balon cotat de 50 ml și se adaugă imediat 20 ml apă distilată și 12,5 ml acid sulfuric 30%. Se dizolvă prin agitare și se completează la semn cu apă distilată; 12,5 ml din această soluție se introduc în al doilea balon cotat de 50 ml, se adaugă 5 ml soluție sulfat de mercur. Proba se lasă în repaos timp de 14 ore pentru desăvîrșirea reacției de culoare. După trecerea acestui timp se adaogă 4 ml soluție de nitrit de sodiu 0,2%. După 10 minute se agită și se aduce la semn cu apă distilată. Soluția obținută se colorimetrează în cuva de 10 mm grosime a spectrofotometrului la o lungime de undă λ=546 nm față de proba martor în apă distilată.

Conținutul de tirozină se calculează cu relația:

$$\text{Tirozină} = \frac{E_H \cdot C_e}{E_e \cdot M} \cdot 100 \ [\%],$$

în care:

E_H este extincția soluției de hidrolizat;
E_e — extincția soluției etalon;
C_e — concentrația soluției etalon 0,1 mg/ml tirozină;
M — masa probei de lînă analizată, în g.

Aparatură: spectrofotometru, și baie termostatată.

Reactivi: soluție sulfat mercuric — 150 g sulfat mercuric se dizolvă într-un amestec de 300 ml acid sulfuric concentrat și 1 300 ml apă distilată la fierbere. Mai întîi se pastifică sulfatul mercuric cu acid sulfuric concentrat, apoi se adaugă cu precauție apă distilată; soluție nitrit de sodiu (0,2%—0,2 g nitrit de sodiu se dizolvă în 100 ml apă distilată). Soluția se folosește numai proaspăt preparată; soluție de acid sulfuric — 300 ml acid sulfuric (ρ=1,84) se adaogă la 1 000 cm^3 apă distilată.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.4. Determinarea conținutului de triptofan

Reactivitatea mare a triptofanului, atît în stare liberă cît și legat peptidic în lînă, este cauza folosirii acestuia ca factor pentru determinarea degradării.

Fibrele de lînă sînt descompuse printr-o hidroliză ușoară la temperatura camerei, în aminoacizii componenți la care, adăugîndu-se para-dimetilaminobenzaldehidă în soluție, se obține o culoare albastră a cărei intensitate este proporțională cu conținutul de triptofan.

Din fiecare mostră de lînă se iau trei probe de 52—55 mg, una pentru proba martor și două pentru cele două determinări de triptofan, paralele. Probele se introduc în fiola de cîntărire și se usucă în etuvă la temperatura de (100±5)°C pînă la masă constantă. Se răcește timp de o oră în exicator.

În trei baloane cotate se introduc 12,5 ml acid clorhidric (ρ= 1,16), adăugîndu-se mostrele și agitîndu-se pînă ce lîna este bine umezită. Fiolele în care s-a uscat lîna se recîntăresc goale, calculînd greutatea mostrei luată în analiză. În două din cele trei baloane cotate se adaugă 0,5 ml soluție aldehidică și se amestecă din nou. Al treilea balon rămîne fără soluția aldehidică, deoarece la hidroliza lînii apare o coloratie roșiatică, de care trebuie ținut seama la colorimetrare. Este necesar a se face o probă pentru fiecare mostră de lînă, deoarece culoarea probei diferă de la lînă la lînă.

În alte trei baloane cotate se introduc cîte 12,5 ml acid clorhidric; două din aceste baloane se tratează cu 1 ml soluție standard de triptofan și 0,5 ml soluție aldehidică.

În al treilea balon, cu acid clorhidric, se adaugă numai soluția aldehidică fiind folosit pentru proba martor. Cele trei baloane se închid cu dop rodat și se păstrează la întuneric timp de 6 zile, la temperatura de (20—22)°C. Baloanele se agită de 2—3 ori pe zi.

Triptofanul aflat în legătura peptidică a lînii se dizolvă încet și reacționează cu aldehida, colorîndu-se în albastru, culoare care devine mai puternică prin creșterea hidrolizei, ajungînd la maxim după 6 zile.

După timpul de reacție, baloanele se aduc pînă la 1 ml sub semn, cu apă distilată și se amestecă. Se lasă să se răcească și se aduc la semn. Soluția astfel pregătită, se folosește pentru colorimetrare.

Produsele pentru hidroliză ale lînii se filtrează și filtratul se măsoară identic, utilizînd cuve de 10 mm și intercalînd un filtru roșu.

$$\% \text{ triptofan} = \frac{E_{hl} \cdot GT}{E_{st} \cdot GI} \cdot 100,$$

în care:

E_{hl} este extincţia hidrolizatului de lînă;
GT — triptofan din soluţia standard, în mg;
E_{st} — extracţia soluţiei standard;
Gl — masa mostrei de lînă, în mg.

Lîna nedegradată conţine 1% triptofan, procent care se reduce la degradare prin oxidare. Procedeul se foloseşte pentru controlul procesului de carbonizare, albire şi colorare a lînii.

Reactivi: Acid clorhidric (ρ=1,16); soluţie aldehidică (1,25 g *P* — dimetil — amino — benzaldehidă se dizolvă într-un balon cotat de 25 ml cu acid sulfuric 10% şi se aduce la semn); soluţie standard triptofan (30 mg triptofan se dizolvă în apă distilată încălzită uşor în baia de apă, sub agitare, iar după răcire se trece în balon cotat de 100 ml şi se aduce la semn cu apă distilată).

Această metodă oferă posibilităţi mari de a preciza starea chimică a fibrei în cazul în care se poate stabili identitatea şi procentul de amino-acizi prezenţi în hidrolizat.

Cea mai mare parte a cercetărilor în acest domeniu, au fost îndreptate în special spre stabilirea felului legăturii disulfurice, reuşind astfel să fie pus în evidenţă acidul cisteic.

Studiile cromatografice se bazează pe formarea în lînă a aminoacizilor sulfuraţi şi disulfuraţi, în condiţii apropiate de unele tratamente industriale.

O altă posibilitate, pe care o oferă metoda cromatografică, constă în efectuarea unei analize a produşilor dinitrofenil ai lînii, care a fost preconizată pentru a se deosebi de un alt amino-acid constatat în lînurile tratate.

Cu toate că metodele cromatografice sînt încă la începutul lor, rezultatele obţinute pînă în prezent permit a se crede că va fi posibilă utilizarea acestor metode în controlul curent al degradării lînii.

2.2.5. Determinarea lantioninei prin electroforeză pe hîrtie şi spectrofotometrie

Lantionina reprezintă o nouă legătură transversală de reticulare formată în urma tratamentelor termice uscate şi umidotermice. Valori ridicate ale conţinutului de lantionină (2,5—2,8%) se înregistrează pentru tratamente la temperatura de 150°C timp de 60 minute şi se observă o corelaţie între conţinutul de lantionină şi cistină.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea lantioninei permite aprecieri asupra intensității tratamentelor fibrei de lînă în mediul alcalin. Lantionina nu se găsește în fibrele de lînă netratate ci se formează numai în timpul tratării lînii cu soluții alcaline. Prezența lantioninei în compoziția lînii arată că aceasta a suferit un tratament alcalin. Procentul de lantionină crește progresiv cu intensitatea tratamentului alcalin. Determinarea lantioninei se execută prin cromatografia și electroforeza pe hîrtie din hidrolizatele de lînă.

Tehnica de lucru. 0,25 g lînă absolut uscată la temperatura de (105±3)°C se introduc într-un balon de 250 ml și se tratează cu 20 ml acid clorhidric 6 *n*. Se adaptează un refrigerent ascendent și se hidrolizează timp de 8 ore la temperatura de 150°C. După hidroliză conținutul balonului se trece într-o capsulă de porțelan în care se adaugă 20 ml apă distilată. Se evaporă pe baia de apă pînă aproape la sec. Operația de reluare cu apă distilată și uscare se repetă pînă ce tot acidul clorhidric este eliminat (cca 5—6 ori). După ultima evaporare se reia cu 20 ml apă distilată se filtrează și se introduce într-un balon cotat de 25 ml și se aduce la semn cu apă distilată. Pentru determinarea prin electroforeză, se prepară fîșii de hîrtie Wathman nr. 2 sau 4 cu dimensiunile: lățime 30 mm și lungime 300 mm. Se trage cu un creion moale la mijlocul benzii linia de start și cu ajutorul unei pipete de precizie se spotulează pe linia de start 10 ml hidrolizat de lînă. Pe două benzi se pune același hidrolizat, iar pe cîte una se spotulează 10 ml dintr-o soluție etalon de lantionină. Poziția pipetei față de banda de hîrtie Wathman va fi perfect perpendiculară, pentru ca pata să se formeze în condiții bune. După uscarea petelor benzile de hîrtie se pulverizează fin cu soluție tampon *p*H=3,5 și se așază pe placa de plexiglas în camera de electroforeză (celulă). Se umplu în prealabil celulele electrozilor din cameră cu soluție tampon *p*H=3,5 și se efectuează apoi electroforeza la tensiune de 220 V și un curent de 10—15 mA/bandă, timp de 6 ore. După terminarea electroforezei benzile se usucă la temperatura camerei timp de 12—16 ore după care sînt developate ca orice cromatogramă obișnuită cu ninhidrină — clorură de cadmiu. După o oră de la pulverizare este separată lantionina la polul negativ. Lantionina se află la cca 1,8—2,2 cm de la linia de start. Ea este a doua pată distinctă de la linia de start. Controlul se face lipind benzile conținînd etaloanele respective de benzile care conțin hidrolizatele de lînă eluate. Cu un creion negru moale se conturează petele, apoi se decupează cu o foarfecă și se extrag într-o eprubetă timp de 30 minute în 5 ml alcool etilic, la temperatura

Scanned with OKEN Scanner

camerei. După extracţie soluţiile se fotocolorimetrează faţă de alcool pur la o lungime de undă λ=494 nm.

Conţinutul de lantionină se calculează cu relaţia:

$$\text{lantionină} = \frac{250\,000 \cdot Ce \cdot E_H}{Ee \cdot M}\ [\%],$$

în care:

Ce este concentraţia etalonului în g/ml de lantionină;
Ee — extincţia dată de pata soluţiei etalon;
E_H — extincţia dată de pata hidrolizatului;
M — masa probei de lînă hidrolizată.

Aparatură: aparat pentru electroforeză; spectrofotometru.

Reactivi: soluţie tampon *p*H=3,5 pentru electroforeză — 20 ml piridină şi 200 ml acid acetic glacial se aduc la balon cotat de 2 000 ml cu apă distilată; reactiv ninhidrină — cadmiu — se dizolvă 2 g ninhidrină în 500 ml acetonă, iar după dizolvare se aduce la balon cotat de 1 000 ml de acetonă; soluţie standard de lantionină — 0,25 g lantionină pură se dizolvă în 100 ml acid clorhidric n/10.

2.2.6. Teste de solubilitate

Solubilitatea lînii în diferiţi reactivi depinde de situaţia anterioară a materialului. Determinarea solubiltăţii este deci o metodă practică pentru punerea în evidenţă a degradării lînii, foarte frecvent aplicată. Pentru determinarea degradării lînii în diferitele procese de finisare pot fi folosite o serie de testuri de solubilitate în acid clorhidric 4 *n*, în hidroxid de sodiu *n*/10 şi în uree bisulfit.

Determinarea solubilităţii în uree bisulfit. Solubilitatea lînii în uree bisulfit indică transformările chimice suferite de fibră în urma diferitelor tratamente. Tratamente cu soluţii neutre sau alcaline ca şi vaporizarea în condiţii neutre sau alcaline produc o scădere a solubilităţii. Această metodă se recomandă pentru cercetarea procedeelor de fixare. Tratamentele termice sau de reticulare au ca efect micşorarea solubilităţii în uree bisulfit, în timp ce acţiuni oxidative sau acide determină creşterea solubilităţii. Interpretarea rezultatelor este dificilă dacă materialul de analizat a suferit influenţa a două tratamente cu efecte contrare, în acest caz fiind necesare şi alte testuri.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de determinare constă în încercarea probei de lînă în soluție de uree și metabisulfit de sodiu în condiții de timp, temperatură și volum bine precizate. Pierderea de masă este determinată prin diferența între masa probei înainte și după tratament.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc în același timp 3 probe de lînă în greutate de 1 g cu precizie de $\pm 0{,}0001$ g. O probă se utilizează pentru determinarea masei absolut uscate la temperatura de 105 ± 3°C, iar celelalte două pentru determinarea solubilității în uree bisulfit. Într-un vas conic cu dop rodat se introduc 100 ml soluție de uree-metabisulfit de sodiu, se introduce într-o baie de apă în așa fel ca nivelul apei din exteriorul flaconului să depășească cu cel puțin 5 cm nivelul soluției din interior. Acest mod de a proceda este esențial pentru a obține un control precis al temperaturii. Cînd temperatura soluției de uree-metabisulfit atinge temperatura de $65 \pm 0{,}5$°C, se introduce cu grijă epruveta cîntărită în vasul conic, se închide cu dop, se agită moderat astfel încît să se obțină o umezire completă a epruvetei. Se agită moderat după 15, 30 și 45 minute, durata de agitare nu trebuie să depășească 5 secunde. După 60 minute se trece cantitativ soluția decantată din vasul conic pe un creuzet filtrant tarat în prealabil și se aspiră la vid. Se trece apoi și reziduul fibros cu o cantitate suplimentară de uree-bisulfit. Se spală reziduul pe creuzet de 3 ori cu cîte 10 ml soluție de uree, apoi de 6 ori cu apă distilată menținînd reziduul în contact cu apa distilată timp de 15 secunde, apoi se aspiră la vid. Se usucă creuzetul cu reziduu în etuvă la temperatura de 105 ± 3°C, se răcește în exicator timp de 30 minute și se cîntărește. Se repetă aceste operații pînă la obținerea masei constante.

Solubilitatea în uree-bisulfit calculată la pierderea de masă a epruvetei exprimată în procente se calculează cu relația:

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100 \qquad [\%],$$

în care:

M_1 este masa absolut uscată a probei, în g;

M_2 — masa absolut uscată a reziduului insolubil, în g.

Aparatură: baie de apă cu termostat pentru temperatura de $66 \pm 0{,}5$°C, creuzete filtrante *1G1* cu capac, vas de trompă cu garnitură de cauciuc, balanță analitică.

Reactivi: soluție de uree-bisulfit preparată în ziua utilizării — 50 g uree, 3 g metabisulfit de sodiu și 2 ml hidroxid de sodiu 5 *n* se aduc la balon cotat de 100 ml, se dizolvă ureea în apă distilată

Scanned with OKEN Scanner

la fierbere, se adaugă metabisulfit, se răcește, se adaugă 2 ml soluție de hidroxid de sodiu și se aduce la semn cu apă distilată, se verifică *pH*-ul cu *p*H-metrul cu electrod de sticlă și se ajustează dacă este necesar la $7 \pm 0{,}1$. Soluția de uree conține 25 g uree pentru 100 ml.

Lîna spălată cu solvenți are o solubilitate în uree-bisulfit de 50%, dar cea mai mică alterare cu soluții alcaline, provenite de exemplu de la procedeele de spălare obișnuită, face să scadă această valoare în jur de 25%. În cazul unei alterări acide, solubilitatea urcă rapid.

Determinarea solubilității în uree caprolactamă. Din datele obținute în diferite cercetări reiese că testul uree-bisulfit este foarte sensibil pentru lînurile tratate alcalin, dar se obțin date cu o mare dispersitate. Diferențele obținute pentru un număr mare de probe de lînă tratate în același fel, sînt mari, ajungînd la diferențe de 5, 10, 15%, uneori chiar depășesc aceste valori, obținîndu-se astfel cu greu date reproductibile. Rezultatele cu dispersitate mai mică au fost obținute prin înlocuirea ureei cu caprolactamă.

Tehnica de lucru. 1 g de lînă absolut uscată la temperatura de (105 ± 3)°C se cîntărește la balanța analitică cu precizie de $\pm 0{,}0001$ g 100 ml soluție de uree-caprolactamă se introduce într-un vas conic și se aduce la temperatura de $(65 \pm 0{,}5)$°C. Cînd temperatura soluției din vasul conic a atins temperatura de $(65 \pm 0{,}5)$°C, se introduce proba de lînă și se menține la această temperatură timp de 60 minute, agitînd din 15 în 15 minute. Apoi se transferă cu grijă conținutul flaconului pe un creuzet filtrant tarat în prealabil și se aspiră la vid soluția. Se spală reziduul pe creuzet cu 50 ml soluție de uree-caprolactamă și apoi cu apă distilată. Se menține reziduul cu apă distilată timp de 15 secunde, se aspiră la vid. Se usucă creuzetul cu reziduul la temperatura de (105 ± 2)°C, se răcește în exicator timp de 30 minute și se cîntărește. Se repetă uscarea, răcirea și cîntărirea pînă la masă constantă.

Solubilitatea lînii în uree-caprolactamă se calculează cu relația:

$$S_c = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100 \ [\%],$$

în care:

P_1 reprezintă masa probei absolut uscate luată în analiză, în g;
P_2 — masa reziduului absolut uscat, în g.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatură: baie de apă cu termostat; creuzet filtrant $1G_2$; vas de trompă cu garnitură de cauciuc.

Reactivi: soluție uree-caprolactamă — 250 g caprolactamă și 15 g metabisulfit se dizolvă în 200 ml apă distilată la cald și se aduce la balon cotat de 500 ml cu apă distilată.

Determinarea solubilității alcaline. Solubilitatea lînii în soluții alcaline furnizează indicații asupra intensității modificărilor proprietăților chimice produse de diferiți agenți chimici. Tratamentele acide, agenți oxidanți și reducători, expunerea la căldură sau la lumină, produce o mărire a solubilității alcaline, în timp ce tratamente în medii alcaline sau cu agenți susceptibili de a forma legături transversale, produc o scădere a solubilității. Modificarea solubilității este deci un procedeu de măsurare a severității proceselor tehnologice aplicate fibrei de lînă. Pentru determinarea solubilității alcaline se folosește testul lui Harris. Metoda de determinare constă în imersarea probei de lînă în soluție de hidroxid de sodiu în condiții bine determinate de timp, temperatură și volum. Pierderea de masă este exprimată sub formă de diferență între greutatea probei absolut uscate înainte și după tratament.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc în același timp 3 probe în greutate de 1 g cu precizie de $\pm 0{,}0001$ g; una din probe se usucă pînă la masă constantă la temperatura de 105 ± 3°C, determinînd astfel masa probei de lînă absolut uscate. Celelalte 2 probe se utilizează pentru determinarea solubilității alcaline. Într-un vas conic cu dop rodat se introduc 100 ml soluție de hidroxid de sodiu și se menține în baie de apă la temperatura de $65 \pm 0{,}5$°C. Cînd temperatura soluției de hidroxid de sodiu a ajuns la $65 \pm 0{,}5$°C, se introduce proba de lînă cîntărită, se agită pentru umezirea completă. Se menține la această temperatură timp de 60 minute agitînd din 15 în 15 minute, timp de 5 secunde. Se trece conținutul flaconului pe un creuzet filtrant, în prealabil tarat, se aspiră la vid, se trece reziduul cu o cantitate suplimentară de hidroxid de sodiu. Se spală de 6 ori cu apă distilată, aspirînd după fiecare spălare, de 2 ori cu acid acetic și din nou de 6 ori cu apă distilată. Se usucă creuzetul cu reziduu la temperatură de 105 ± 3°C, se răcește în exicator timp de 30 minute și se cîntărește; se repetă aceste operații pînă la masă constantă. Dacă extractul apos al probei analizate prezintă un *p*H mai mic ca 4 se determină aciditatea.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea alcalină reprezintă pierderea de masă a probei analizate, în procente și se calculează cu relația:

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100 \ [\%],$$

în care:

M_1 este masa absolut uscată a probei analizate, în g;

M_2 — masa absolut uscată a reziduului, în g.

Cînd proba prezintă aciditate se aplică relația:

$$S_1 = (S - s) \cdot \frac{100}{100 - s},$$

în care:

S_1 este solubilitatea alcalină corectată;

S — solubilitatea alcalină necorectată;

s — conținutul de acid sulfuric procentual determinat.

Reactivi: soluție de hidroxid de sodiu $n/10$; soluție de acid acetic, 10 ml acid acetic glacial se diluează la 1 000 ml cu apă distilată.

Determinarea solubilității acide. Determinarea solubilității acide a fost perfecționată de Lahn și Würtz și constă în tratarea probei de lînă cu soluție de acid clorhidric $4\,n$ în condiții de temperatură, timp și volum determinate. Pierderea de masă este exprimată prin diferența între masa uscată a probei înainte și după tratament.

Cercetarea solubilității în acizi a lînurilor tratate diferit arată că tratamentul în alcali sau cu agenți reducători conduce la creșterea solubilității.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc 3 probe în greutate de 1 g cu precizie de $\pm 0{,}0001$ g. O probă se usucă pînă la masă constantă în etuvă la temperatura de 105 ± 3°C și se determină greutatea probei absolut uscate. Celelalte două probe se utilizează pentru determinarea solubilității acide. 100 ml soluție de acid clorhidric $4\,n$ se introduce într-o baie de apă termostată la temperatura de $65 \pm 0{,}5$°C; proba cîntărită se introduce cu grijă se agită moderat pentru a se umezi complet și se menține la această temperatură timp de 60 minute. Se agită proba din 15 în 15 minute timp de 5 secunde. După 60 minute se transferă lichidul și apoi reziduul pe un creuzet filtrant în prealabil tarat. Se aspiră la vasul de trompă, se spală reziduul pe creuzet cu o cantitate suplimentară de acid clorhidric $4\,n$ și apoi cu apă distilată pînă la reacție neutră. Se aspiră la vid

Scanned with OKEN Scanner

soluția, se usucă în etuvă la temperatura de 105±3°C, se răcește în exicator și se cîntărește. Se repetă uscarea, răcirea și cîntărirea pînă la masă constantă.

Solubilitatea acidă care reprezintă pierderea de masă a probei uscate înainte și după tratament se calculează cu relația:

$$S_{HCl} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100 \ [\%],$$

în care:

V_1 reprezintă masa probei uscate analizate, în g;
V_2 — masa rezidului uscat, în g.

Reactivi: soluție acid clorhidric 4 *n*.

Determinarea solubilității în soluție de tioglicolat de potasiu. Solubilitatea lînii în tioglicolat de potasiu este un indice important în detectarea degradărilor oxidative. Valoarea solubilității în tioglicolat pentru o lînă netratată este cuprinsă între 15—20%. Ea crește rapid pe măsura degradării oxidante. Încercarea de solubilitate în tioglicolat de potasiu este interesantă pentru a discerne modificările datorite acizilor și a celor produse de oxidanți. Metoda de determinare constă în tratarea lînii cu soluție de tioglicolat de potasiu în condiții de timp, temperatură și volum determinate.

Solubilitatea este pierderea de masă a probei de lînă uscate în soluție de tioglicolat de potasiu.

Tehnica de lucru. 0,2 g lîna absolut uscată se introduc într-un vas conic care conține 20 ml soluție de tioglicolat de potasiu adusă la temperatura de 50±0,2°C și se menține la această temperatură timp de 60 minute. Se agită proba timp de 5 secunde din 20 în 20 minute. După 60 minute se transferă lichidul și apoi reziduul pe un creuzet filtrant tarat în prealabil. Se spală reziduul cu apă distilată, cu soluție de acid acetic și din nou cu apă distilată pînă la reacție neutră. După fiecare spălare se aspiră la vid lichidul din probă. Creuzetul cu reziduu se usucă în etuvă la temperatura de 105±3°C, se răcește în exicator timp de 30 minute și se cîntărește.

Pierderea de masă a probei de lînă în soluție de tioglicolat de sodiu exprimată în procente reprezintă solubilitatea probei.

Reactivi: soluție de tioglicolat de potasiu *n*/10, 6,9 ml acid tioglicolic (84%—ρ=1,325) se introduc într-un balon cotat de

Scanned with OKEN Scanner

1 000 ml şi se aduce la semn cu soluţie de carbonat de sodiu 0,5 *n*, se agită pînă la completă omogenizare şi se verifică umiditatea cu o soluţie de iod *n*/10; soluţie de acid acetic 5%;

3. Tehnica măsurării degradării fibrelor de mătase

Mătasea conţine în molecula ei sericină, fibroină, săruri minerale şi ceruri în proporţie variabilă.

Masa principală a fibrei este formată din fibroină, iar sericina îmbracă fibra protector ca o teacă. Fibroina este o combinaţie macromoleculară formată prin condensarea amino-acizilor glicina, alanina etc.

Cu toate că substanţa mătăsii reprezintă un schelet proteic, există diferenţe esenţiale faţă de lînă din punct de vedere al structurii intime a macromoleculei.

Prin examinarea la microscop a fibrei, în vederea stabilirii modificărilor care apar în urma unei degradări, nu se constată schimbări esenţiale în aspectul acesteia, din cauza structurii netede a suprafeţei.

Deoarece mătasea are în constituţia ei puţine legături transversale, se dizolvă cu uşurinţă în soluţie cuproamoniacală sau cupru-etilendiamină şi degradarea ei poate fi estimată prin determinarea viscozităţii.

3.1. Metode microscopice

Metodele cu preparate microscopice folosesc diferite substanţe (coloranţi) care, aplicate pe fibre, dau porţiuni mai intens sau mai puţin colorate, în funcţie de treapta de degradare (albastru de metilen, complex cupru etc). În general, este bine să se facă reacţia şi pe probe martor, adică nedegradate.

Reacţia cu albastru de metilen. Această reacţie stabileşte degradarea mătăsii cu alcalii. Pe o lamă de microscop se aşează fibrele de mătase şi se picură soluţia de albastru de metilen. Mătasea degradată se colorează mai puternic în albastru decît fibrele nedegradate.

Reacţia cu complex cupru. W. Weltzein şi A. Schotte au folosit pentru prima dată reacţia de umflare — dizolvare cu reactivul complex cupru pentru determinarea degradării.

Scanned with OKEN Scanner

Fibrele parțial degradate se umflă, iar cele puternic degradate se dizolvă total.

Reacția cu soluție cupruetilendiamină. Fibrele de mătase care se examinează și o probă de mătase nedegradată se așază pe o lamă și se acoperă cu o lamelă. Se toarnă sub lamelă o picătură de reactiv și se observă umflarea sau dizolvarea fibrelor.

Mătasea nedegradată se colorează întîi în roșu — aprins și după aceea se dizolvă total. De obicei, dizolvarea are loc într-un minut. Fibrele degradate cu hipoclorit se gonflează mult, cam de 3 ori lățimea lor inițială, însă nu se dizolvă.

3.2. Metode chimice

Metode calitative. O metodă calitativă chimică este reacția cu azotat de argint, amoniacal, față de care mătasea degradată la lumină acționează cu reducător.

Cu cît degradarea este mai puternică, locurile degradate vor fi mai puternic colorate.

Metode cantitative. Determinarea azotului total se efectuează prin metoda Kjeldhal.

Dacă nu există la dispoziție un material nedegradat de aceeași origine se poate calcula considerîndu-se normal, aproximativ cu conținutul de azot de 18,4% (18 pînă la 19%). Conținutul de azot la mătasea tussah este mai scăzut.

De asemenea se poate determina conținutul de azot amoniacal, stabilind următorii indici:

— mătase nedegradată — azot amoniacal 0,07—0,12 mg/g;

— mătase degradată la lumină sau acizi — azot amoniacal 0,2 mg/g.

Această metodă nu se aplică la degradări alcaline.

3.3. Metode viscozimetrice

În afara metodelor de determinare a viscozității utilizate la fibrele celulazice unde au fost menționate posibilitățile de dizolvare a fibrelor de mătase cu soluție cuproamoniacală și soluție cupru-

Scanned with OKEN Scanner

etilendiamină, se mai poate folosi metoda dizolvării mătăsii în soluție de clorură de zinc.

Determinarea viscozității fibroinei în clorură de zinc. Deoarece măsurarea viscozității se face la mătase neîngreunată, trebuie îndepărtată mai întîi substanța de îngreunare.

Proba de mătase de cca 5—10 g se spală de mai multe ori cu apă caldă la 65°C (raport 1 : 50), cu alcool și eter etilic, se introduce în soluție de acid clorhidric și se încălzește la 55°C timp de 20 minute. Se spală apoi cu apă rece și caldă, pînă la îndepărtarea urmelor de acid și se introduce în soluție de carbonat de sodiu la temperatura de 55°C timp de 20 minute. Se clătește proba și apoi se introduce din nou în soluția acidă, în aceleași condiții arătate mai sus. După spălare, proba se usucă.

Pentru măsurarea viscozității, se cîntăresc 2,5 g mătase și se dizolvă în 100 ml soluție clorură de zinc într-un balon care se încălzește timp de 3 ore la temperatura de 45°C.

După răcirea soluției obținute la temperatura de 20°C se determină timpul de curgere a soluției și a solventului într-un viscozimetru capilar.

Viscozitatea în centipoise (cP), va fi dată de relația:

$$V = \frac{9{,}5\,t}{t_o},$$

în care:

9,5 este viscozitatea soluției de clorură de zinc, la 20°C;
t — timpul de curgere al soluției de mătase, în s;
t_o — timpul de curgere al soluției de clorură de zinc, în s.

Pentru mătase crudă din Italia, V=21,8 cP; pentru mătase crudă din R. P. Chineză, V=21,8 cP; pentru mătase crudă din Japonia, V=24,3 cP.

Reactivi: soluție clorură de zinc (ρ=1,67), soluție de acid clorhidric 2% și soluție de carbonat de sodiu 2%.

Determinarea viscozității fibroinei în soluție apoasă de bromură de litiu. În vederea cercetării modificărilor structurii moleculare ale fibroinei se utilizează metodele de determinare a fluidității soluției de fibroină în soluție apoasă de bromură de litiu. Pentru detectarea degradărilor structurii moleculare este necesar să se determine masa moleculară prin măsurarea viscozității dinamice și a indicelui limită de viscozitate a fibroinei conținută de mătasea Bombyx Mori

Scanned with OKEN Scanner

folosind ca solvent soluţia apoasă de bromură de litiu. Utilizarea BrLi pentru dizolvarea fibroinei s-au făcut pentru următoarele considerente:

— Bromura de litiu se poate găsi sub formă uscată ca reactiv.

— Soluţia de fibroină în acest solvent este cea mai stabilă încît măsurătorile viscozimetrice nu sînt afectate timp de 24 de ore.

Alegerea viscozimetrului se face astfel încît să se respecte prescripţia Hagen — Poiseuille. Timpul de curgere pentru solventul fără fibroină nu va fi mai mic de 30 s, iar pentru soluţia de fibroină nu va depăşi durata de 300 s.

Folosirea soluţiei de 60% asigură dizolvarea mătăsii şi este mai uşor de preparat.

Tehnica de lucru. Determinarea se execută pe fibrele de mătase degomată şi extrase cu alcool etilic. Proba degomată se neutralizează la temperatura de (20 ± 2)°C prin imersare în soluţie de bicarbonat de sodiu 1 g/l în care se menţine timp de 30 minute. Se repetă tratarea cu soluţie tampon proaspăt pregătită în care se lasă să stea timp de 14 ore. În continuare, proba se introduce timp de 30 minute în apă distilată şi se agită. Proba astfel pregătită foarte fin mărunţită se introduce într-o fiolă de cîntărire. Fiola de cîntărire şi cu capacul alături se introduc în etuvă şi se usucă la temperatura de 65 ± 5°C. După uscare, se acoperă fiola de cîntărire cu capacul, se introduce în exicator, unde se lasă să se răcească timp de 30 minute şi se cîntăreşte la balanţa analitică cu precizie de $\pm0{,}0001$ g. Se repetă uscarea, răcirea şi cîntărirea pînă la masă constantă. Se transferă 0,35 g fibre de mătase absolut uscate într-un balon cotat cu dop rodat de 50 cm³ şi se cîntăreşte fiola din nou. Diferenţa reprezintă masa materialului uscat luat pentru determinare. Se adaugă 20 cm³ soluţie de bromură de litiu proaspăt preparată. Balonul se agită puternic pentru umezire uniformă şi apoi se menţine timp de 3 ore pe baia de apă la temperatura de 60 ± 2°C, agitînd periodic. După trecerea timpului de agitare se adaugă cu biureta 10 cm³ soluţie de glicerină şi se omogenizează cu grijă prin agitare. După omogenizare, soluţia se filtrează printr-un creuzet filtrant $1G_2$ adus în prealabil la masă constantă. Filtratul obţinut se păstrează pentru determinarea viscozităţii. Dacă se constată după filtrare că pe filtru rămîn particule insolubile, acestea se spală cu apă distilată (apele de spălare se aruncă). Creuzetul filtrant cu rezidiuu se usucă pînă la masă constantă la temperatura de 65 ± 5°C şi se scade masa rezidului din masa probei luate în lucru. Soluţia de fibroină obţinută după filtrare se trece în viscozimetrul Ubelhode cu capilara potrivită şi se termostatează la

Scanned with OKEN Scanner

temperatura de (20±1)°C. Nivelul soluției în bula inferioară a viscozimetrului trebuie să fie cuprinsă între cele două repere. Se determină timpul de curgere t, al soluției de fibroină exprimat în secunde. Se execută o determinare a timpului de curgere la soluția apoasă de 40% bromură de litiu, fără fibroină în aceleași condiții de termostatare și se notează t_o.

Viscozitatea dinamică a soluției de fibroină și a solventului se calculează cu relația:

$$\eta = K \cdot t\ \rho,$$

în care:

K este constanta viscozimetrului în cm^3/sec^2;
t — timpul de curgere, în sec;
ρ — densitatea soluției, în g/cm^3.

Cu valorile obținute se calculează raportul de viscozitate cu relația:

$$\eta_x = \frac{\eta}{\eta_0},$$

în care:

η este viscozitatea dinamică a soluției de fibroină, în cP;
η_o — viscozitatea dinamică a solventului (bromură de litiu), în cP.

Incrementul de viscozitate este dat de relația:

$$Y = \frac{\eta}{\eta_0} - 1.$$

Valoarea indicelui limită de viscozitate este dat de relația lui Huggins:

$$\frac{Y}{C} = (\eta) + 0{,}598\ (\eta)^2 \cdot C,$$

în care:

C reprezintă concentrația soluției de fibroină în bromură de litiu, în g, de material absolut uscat la 100 g soluție;
Y — viscozitatea intrisecă.

Pentru calcularea masei moleculare se folosește relația stabilită de Prati:

$$M = 3{,}25 \cdot 10^5\ (\eta),$$

Scanned with OKEN Scanner

Aparatură: viscozimetrul Übelhode cu capilar *OA* şi *IA* care să permită măsurarea viscozităţii absolute la soluţiile de polimer şi solvent asigurînd o precizie de ±0,6%; etuvă cu ventilaţie naturală; ultratermostat pentru măsurătorile viscozimetrice la temperatura de 20±1°C şi 60±2°C; cronometru cu precizie de 1/10 sec; creuzete filtrante $1G_2$; vas de trompă cu garnitură de cauciuc.

Reactivi: bromură de litiu, soluţie apoasă 60%; glicerină anhidră soluţie apoasă 1 : 1; săpun neutral soluţie log/1; bicarbonat de sodiu, soluţie 0,05 *N*; agent de umectare neutru (Romopal); soluţie tampon — se amestecă un volum soluţie de acid acetic 0,05 *M* cu un volum de acetat de sodiu 0,01 *M*.

3.4. Teste de solubilitate

Determinarea pierderii de masă a mătăsii Bombyx Mori, Antheraea Pernyi Guèr şi Philosamia Ricini în soluţie de hidroxid de sodiu *N*/20, se face cu un test pus la punct de cercetătorii japonezi Oku şi Skimitzú care poate fi utilizat pentru determinarea degradărilor suferite de mătase în prelucrarea tehnologică. O fibră nedegradată pierde în acest test 2—2,6% la mătasea Bombyx Mori, 4—6% la mătasea Antheraea Pernyi, şi 2,5—3,5% la mătasea Philosamia Ricini. O fibră de mătase foarte degradată pierde în acest test 15—20%.

Metoda constă în măsurarea pierderii de masă a fibrelor de mătase supuse acţiunii unei soluţii de hidroxid de sodiu 0,05 *N*, în condiţii determinate de timp şi temperatură.

Tehnica de lucru. Proba se execută pe fibrele de mătase degomate şi extrase cu alcool etilic 0,5—1 g; fibrele de mătase se introduc într-o fiolă de cîntărire tarată şi cu capac după care cîntăresc cu precizie de ±0,0001 g. Se introduce fiola de cîntărire descoperită şi cu capacul alături în etuvă se menţine la temperatura de 105±3°C. După uscare, se scoate fiola, se acoperă, se răceşte în exicator timp de 30 minute şi se cîntăreşte cu precizie de ±0,0001 g. Se repetă uscarea, răcirea şi cîntărirea pînă la masă constantă. Se trece conţinutul într-un vas conic cu dop rodat şi se cîntăreşte fiola din nou. În vasul conic se introduce soluţie de hidroxid de sodiu, raport de flotă 1 : 100. Se astupă flaconul şi conţinutul se aduce la temperatura de 65±1°C, pe baie de apă cu termostat. Flaconul se fixează în baia de apă astfel încît nivelul apei să depăşească nivelul soluţiei cu minimum 5 cm. Cînd soluţia de hidroxid de sodiu a atins tem-

Scanned with OKEN Scanner

peratura prescrisă, se introduce în vasul conic proba de mătase cîntărită. Temperatura prescrisă a soluției de hidroxid de sodiu se obține cînd temperatura apei din baie a atins valoarea de 66±0,5°C. Se astupă vasul conic cu dopul de cauciuc, se agită ușor pentru a asigura umezirea completă a probei, care se menține timp de o oră în soluție de 65±1°C, agitînd din 15 în 15 minute. Soluția obținută se filtrează printr-un creuzet filtrant adus în prealabil la masă constantă la temperatura de 105±3°C și montat la vasul de trompă. Reziduul se spală de trei ori cu apă distilată și se aspiră energic după fiecare spălat. În timpul spălării nu se aplică aspirarea. Reziduul se neutralizează în creuzet, timp de 1 minut cu o soluție de acid acetic 5%. Se aspiră energic și conținutul rămas pe creuzet se spală cu apă distilată pînă la reacție neutră, verificîndu-se pH-ul în ultima apă de spălare. Creuzetul filtrant cu reziduul se usucă în etuvă la temperatura de 105±3°C, pînă la masă constantă. Se răcește în exicator timp de 30 minute și se cîntărește cu precizie de ±0,0001 g. Solubilitatea în alcalii se exprimă în procente și se raportează la masă fibroasă absolut uscată, cu relația:

$$\text{Solubilitate alcalii} = \frac{M_u - M_r}{M_u} \cdot 100 \ [\%],$$

în care:

M_u este masa probei uscate, în g;

M_r — masa reziduului uscat, în g.

Aparatură: creuzete filtrante din sticlă sinterizată (tip $2G_2$) cu capac; baie de apă cu termostat.

Reactivi: Hidroxid de sodiu soluție 0,05 *N*; alcool etilic absolut.

4. Tehnica măsurării degradării fibrelor din polimeri sintetici

Din punct de vedere al cauzei degradării, metodele de cercetare pot fi clasificate în:

— metode specifice unui anumit gen de degradare;

— metode nespecifice.

Din prima grupă fac parte metodele calitative, bazate pe reacții de culoare și metodele de dozare a grupelor terminale din macromolecule.

Scanned with OKEN Scanner

Din grupa a doua fac parte metodele de determinare fizico-mecanice şi metode viscozimetrice pentru determinarea gradului mediu de polimerizare.

Pentru obţinerea de rezultate cît mai complete, este necesară folosirea unui complex de metode, aparţinînd ambelor grupe.

În procesul de prelucrare a fibrelor din polimeri sintetici se pot ivi degradări ale materialului sub influenţa căldurii, agenţilor oxidanţi şi a acizilor.

În general, efectele degradării devin aparente abia la produsul finit (după vopsire), degradarea existînd însă de la operaţii anterioare.

În procesul de finisare a articolelor din astfel de fibre, un loc important îl ocupă termofixarea necesară pentru compensarea tensiunilor interne neechilibrate, rezultate în urma proceselor de filare şi de prelucrare mecanică.

În operaţia de fixare au loc următoarele fenomene:

— ruperea şi eliberarea grupelor funcţionale terminale din catenele macromoleculare, blocate în procesul de polimerizare, şi îmbunătăţirea afinităţii faţă de coloranţi;

— reducerea tensiunilor interne din fibre, în scopul stabilizării chimice a macromoleculelor, prin formarea unor legături intermoleculare stabile;

— stabilizarea dimensională prin reducerea contracţiei şi stabilirea formei.

Fibrele poliacrilnitrilice au, prin construcţia lor, o stabilitate termică satisfăcătoare, astfel că ele nu necesită să fie termofixate.

În funcţie de modul cum este condus procesul tehnologic, fixarea produce o degradare mai mare sau mai mică, ce se poate continua în procesul de albire şi care se manifestă printr-o pierdere de rezistenţă, datorită reducerii gradului mediu de polimerizare.

Acizii diluaţi (acid clorhidric, acid sulfuric), pînă la o anumită concentraţie, nu modifică vizibil materialul, mărindu-i însă afinitatea faţă de coloranţi.

Acizii concentraţi provoacă o grupare locală puternică, ce se remarcă prin contracţia ţesăturii şi prin schimbarea culorii.

Degradările prin acizi pot fi detectate prin afinitatea faţă de coloranţi, care este mai mare în porţiunile unde materialul este degradat.

În cele ce urmează se vor descrie metodele de analiză necesare stabilirii degradărilor materialului şi pentru găsirea cauzelor care le-au produs. Aceste metode pot servi şi la urmărirea procesului tehnologic în operaţiile de termofixare, albire etc.

Scanned with OKEN Scanner

4.1. Metode fizico-mecanice

a. Determinarea sarcinii de rupere. Se consideră că materialul este degradat cînd sarcina de rupere scade cu mai mult de 15% față de proba martor sau de porțiunile nedegradate.

În cazul tricoturilor și ciorapilor, se consideră degradare cînd rezistența la plesnire scade cu mai mult de 15%.

b. Determinarea contracției reziduale. Contracția reziduală reprezintă modificarea dimensiunii materialului după fixare. Cu cît fixarea este mai înaintată cu atît contracția reziduală este mai mică.

Tehnica de lucru. Se marchează pe epruvete repere de cîte 10 cm în lungime și lățime. Se introduc într-un pahar de laborator ce conține apă distilată cu adaos de 0,2 g/l agent de umezire (penetrol, alcool gras sulfatat, Floretan O) la temperatura de fierbere și la un raport de flotă de 1 : 50. Se fierbe timp de 30 minute, se usucă la temperatura camerei, se așază pe o suprafață netedă și se măsoară din nou distanța între repere în lungime și lățime.

Pe baza măsurătorilor se calculează contracția reziduală, în procente, dîndu-se separat valoarea contracției în cele două direcții (lungime și lățime).

Pentru o fixare corespunzătoare, contracția reziduală la țesăturile din relon poate fi de cel mult 1,5%, în cazul fixării cu abur saturat, și 2,5% în cazul fixării cu aer cald.

4.2. Metode microscopice

Metode de microsolvire și microumflare. Procesul de fixare are o influență remarcabilă asupra comportării fibrelor poliamidice în solvenți.

Materialul de cercetat se întinde pe o lamă de preparat pentru microscop, fibrele individuale fiind așezate sub formă de evantai, cu distanțe cît se poate de egale între ele. După acoperirea cu o lamă se adaugă preparatului o picătură de acid sulfuric (cu pipeta) și se măsoară timpul de la umezirea fibrelor din cîmpul de observare la microscop pînă la începerea dizolvării primei fibre.

În timp ce la probele nefixate sau fixate insuficient este vizibilă la microscop formarea pseudolumenului, acest fenomen nu este vizibil în aceeași măsură la probele fixate la 125°C și la temperatură mai mare. La fibrele fixate la 135°C apare o izolare a peliculei

Scanned with OKEN Scanner

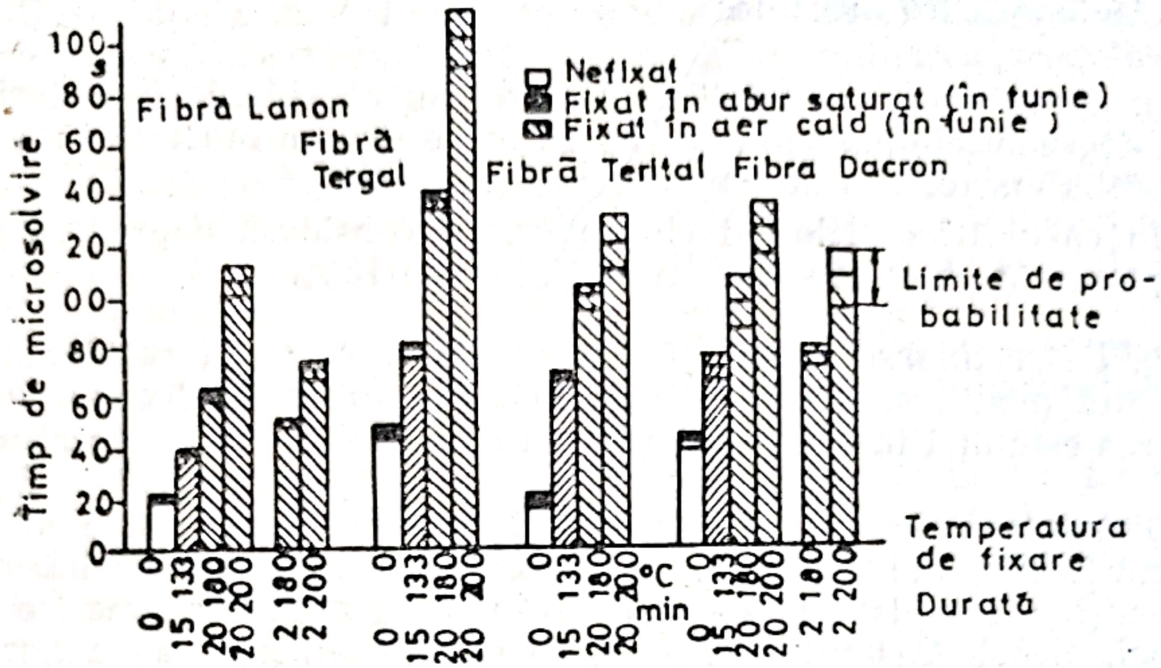


Fig. 94. Timp de microsolvire în acid sulfuric 86% pentru fibre poliesterice diferit fixate.

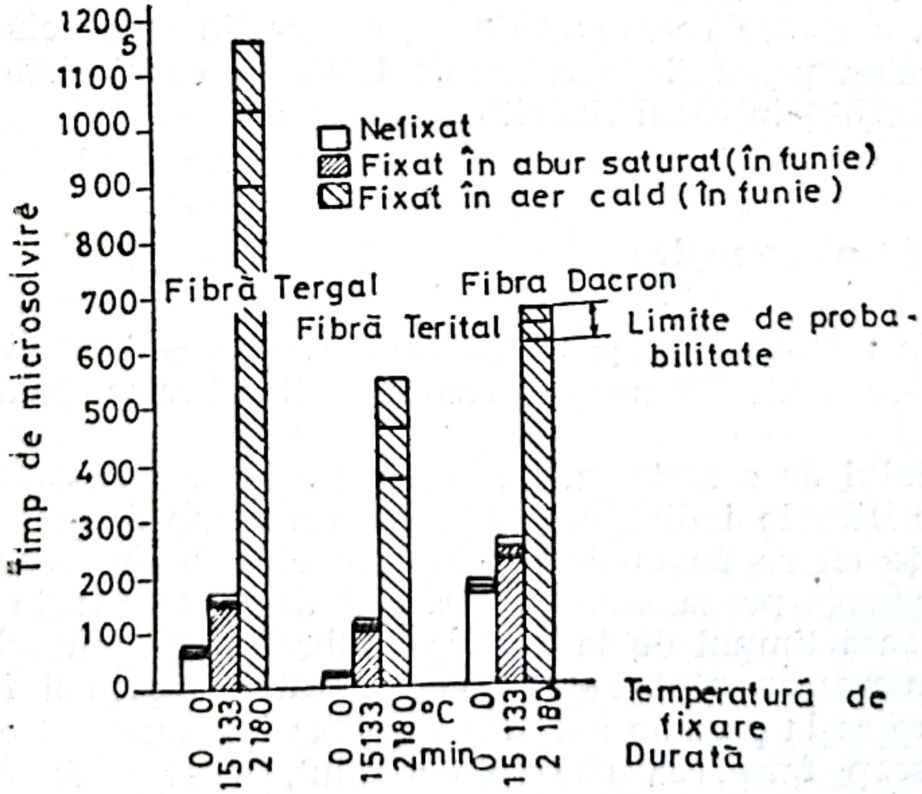


Fig. 95. Timp de microsolvire în fenol-tetracloretan pentru fibre poliesterice diferit fixate.

exterioare a fibrei. Această determinare cere îndemînare și rapiditate în lucru.

Pentru determinarea gradului de fixare sau identificarea procesului de fixare la fibrele poliesterice se utilizează metode de microsolvire și microumflare. Se poate determina timpul de „modificare a umflării" (timpul pînă la dispariția lumenului aparent) și timpul de microsolvire. Pentru timpul de „modificare a umflării" se folosește ca solvent fenol, sau amestec de fenol-apă (9 : 1); se consideră ca punct inițial al măsurării timpului vizibilitatea clară a lumenului aparent iar ca punct final acela la care lumenul aparent și porțiunile marginale ale fibrei au aceleași dimensiuni. Determinarea timpului de microsolvire poate fi făcută în acid sulfuric sau într-un amestec de fenol-tetracloretan (1 : 1), masa microscopului fiind încălzită la temperatura de 60°C.

Timpul de microsolvire crește cu creșterea temperaturii și durata de fixare. Trebuie considerat faptul că timpul de microsolvire depinde de grosimea fibrei și de proveniența ei.

Metoda permite verificarea uniformității procesului de fixare, d.e. de lățimea țesăturii și în același timp permite concluzii asupra uniformității ce se poate obține prin diferite procedee de fixare. În figura 94 se redă influența calității fibrei poliesterice și a parametrilor de fixare, temperatură și durată asupra indicelui de microsolvire în acid sulfuric 86%, iar în figura 95 sînt date aceleași influențe asupra timpului de microsolvire în fenoltetracloretan.

Metode bazate pe microscopie fluorescentă. Cu ajutorul fluorescenței primare d.e. prin folosirea dispozitivului de fluorescență Zeiss-Jena cu filtru de ultraviolete UG_1 și a filtrului ocular *OG—1*, la secțiuni transversale în fibre poliamidice încorporate în Leguval, se observă o zonă marginală mai deschisă. Acest fenomen apare atît la fixarea cu aer cald cît și la aceea cu abur staturat, neputîndu-se astfel identifica modul de fixare. Pentru identificarea modului de fixare se folosește fluorescența secundară, în care scop fibra se vopsește cu Rodamin *G* (soluție 1 : 10 000) timp de 15 minute, la temperatura de 20°C cu un hidromodul 1 : 50. După spălare și uscare, fibra este examinată la un microscop cu luminiscență. În tabelul 2.2 se redau culorile de fluorescență pentru fibrele poliamidice 6.

Cu această metodă se poate stabili dacă fibrele poliamidice au fost texturate după procedeul torsiunii reale (fluorescență foarte luminoasă galben-aurie pînă la galben portocaliu sau miezul firului gri) sau după procedeul torsiunii false (fluorescență albastru deschis sau slab gălbuie cu zone de margine înguste galbene).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr. 22

Identificarea fixării fibrelor poliamidice 6 cu fluorescență secundară (fără agent de încorporare la microscopul cu liminiscență)

Starea de fixare a fibrei poliamidice	Culori de fluorescență secundară la microscopul de luminiscență după tratare cu Rodamin G	
	Miezul fibrei	Marginea fibrei
Nefixată (stare de livrare)	gri	gălbui
Fixată cu apă fierbinte (la 100°C, 15 minute)	gri	gălbui
Fixare cu aer cald (la 180°C, 30 secunde)	albăstrui deschis (eventual marginea roz deschis)	
Fixare cu abur saturat (la 130°C, 30 minute)	galben portocaliu (eventual miezul gri)	portocaliu (eventual miezul gri)

Metoda umflării în soluție de iod-clorură de zinc. Se observă la microscop felul cum se produce umflarea și încrețirea marginilor fibrelor poliamidice, cînd sînt aduse în contact cu soluția iod-clo-

Tabelul nr. 23

Modificări la fibre prin metoda umflării lor cu iod-clorură de zinc

Felul materialului	Pierderea de rezistență %	Aspectul probei
Materialul netratat	—	Încrețiri regulate pe margini
Termofixat (abur saturat)	0	Idem
Termofixat (aer cald)	10	Idem
Suprafixat (aer cald)	29	Puternică netezire a încreșiturilor
Degradat termic	51—68	Dispariția încreșiturilor și o creștere în lățime a fibrelor

Scanned with OKEN Scanner

rură de zinc, care se prepară amestecînd: trei picături soluţie de clorură de zinc + iod, o picătură alcool etilic 96% şi o picătură apă distilată.

Din acest reactiv se toarnă o picătură pe lama ce conţine cîteva fibre poliamidice fixate şi se acoperă cu o lamelă. Se observă la microscop gradul de încreţire a marginii fibrelor, avînd în vedere indicaţiile din tabelul 23.

4.3. Metode chimice

Metodele chimice care dau, în general, indicii asupra schimbărilor structurale suferite în procesul tehnologic, sînt:

— metode de solubilizare şi absorbţie;

— metode tinctoriale:

— metode viscozimetrice de determinare a gradului mediu de polimerizare.

Determinarea timpului de solubilizare a fibrelor poliamidice, în acid sulfuric. Din ţesutura termofixată de analizat, se extrag fire avînd o lungime de 10—12 cm. Cu aceste fire se fac bucle duble prin îndoire, de care se agaţă o greutate de sticlă corespunzătoare unei pretensiuni a firului de 0,004 g/den. Bucla se prinde într-o clemă fixată pe un stativ şi se introduce cu precauţie într-un pahar cu soluţie de acid sulfuric avînd $\rho=1{,}2020$, pentru cazul cînd firul este din relon sau perlon şi $\rho=12\,484$, pentru cazul cînd firul este tip nailon 6.6. În acelaşi moment se porneşte cronometrul, care va fi oprit cînd greutatea va cădea la fundul paharului, ca urmare a solubilizării firului.

Concentraţia soluţiei de acid sulfuric se va verifica prin titrare, iar pentru a evita modificarea concentraţiei din cauza pierderii sau absorbţiei de vapori de apă, se toarnă pe suprafaţa soluţiei de acid un strat de petrol lampant de 0,5 mm şi 0,2 g/l Avolan O, în soluţia acidă, pentru a scurta timpul de umezire a firului.

În timpul determinărilor se va termostata paharul la temperatura de 25°C şi se va avea grije ca greutatea să se afle cel puţin la un cm de fundul paharului.

Se constată că pentru fire provenite din ţesături corect termofixate acest timp de solubilizare este minim cca 4 s. O depăşire a temperaturii optime de fixare determină creşterea acestui timp.

Determinarea absorbţiei de iod. Controlul gradului de fixare la fibrele sintetice se poate face şi prin determinarea absorbţiei de iod.

Scanned with OKEN Scanner

Între absorbția de iod și gradul de fixare există următoarea corespondență; la loturi constante de fibre și la proces constant de termofixare, pentru unghiul de șifonare maxim, corespunde o absorbție de iod minimă.

Tehnica de lucru. Materialul se degresează cu tetraclorură de carbon. Dacă se prezintă sub formă de puf, se lucrează cu el ca atare. Dacă se prezintă sub formă de țesătură, sau fire, se taie acestea la lungimea de 7 mm și se usucă pînă la masă constantă.

Se cîntăresc două probe paralele de cîte 0,2 g care se introduc în cîte un pahar conic de laborator de 300 ml cu dop rodat. Se adaugă 1,2 ml soluție de iod (5 g iod și 40 g iodură de potasiu, se dizolvă în 50 ml apă distilată) și se umezește prin agitare la temperatura de 20°C. Se lasă în repaus cca 5 minute, după care se adaugă 100 ml apă distilată. Se agită totul din 10 în 10 minute, timp de o oră, la temperatura de 20°C. După trecerea acestui timp, se scot cu ajutorul unei pipete 50 ml soluție de iod din paharul conic și se titrează cu tiosulfat de sodiu, soluție 0,02 *n*. Se titrează și o probă martor, fără material, de 100 ml, care rezultă din diluarea a 1,2 ml soluție concentrată de iod.

Indicele de iod se calculează cu relația:

$$I = \frac{(a-b)\ 2 \cdot F \cdot 2{,}538}{0{,}2} \text{ (mg iod/g fibră),}$$

în care:

a	este	soluția de tiosulfat de sodiu 0,02 *n* folosită la proba martor, în ml;
b	—	soluția de tiosulfat de sodiu 0,02 *n* folosită la titrarea soluției analizate, în ml;
F	—	factorul soluției de tiosulfat de sodiu;
2,538	—	factorul de recalculare, în mg iod;
0,2	—	masa probei luată în lucru, în mg.

La fibrele cu titrul mai mare, durata de tratare cu soluție de iod este mai mare, pînă la 2 ore.

Valorile care se obțin prin aplicarea acestei metode, sînt:

— fibre poliamidice tip nailon 6, nefixate 150—195 mg iod/g material;

— fibre poliamidice tip nailon 6, fixate 120—150 mg iod/g material;

— fibre poliamidice tip nailon 6, suprafixate sub 120 mg iod/g material.

În cazul fibrelor poliacrilnitrilice, poliesterice și polialcoolvinilice de asemenea se aplică această metodă, cu singura deosebire că

Scanned with OKEN Scanner

diluarea celor 1,2 ml soluție de iod concentrată se face cu soluție de sulfat de sodiu 32%, iar nu cu apă distilată.

O aplicație importantă este la analiza fibrelor texturate relatată în tabelul 2.4.

Tabelul nr. 24

Absorbția de iod în relație cu modul de texturare

Modul de texturare	Absorbția de iod (cantitativă)	Colorare cu iod (calitativă)
Prin răsucire după metode clasice	112—162	Colorare uniformă, răsucire în spirală
Procedeul răsucirii false	155—180	Colorare neuniformă pe lungimi scurte (răsucire în spirală)
Procedeul prin compresiune	180—196	Punctele de îndoire ale fibrelor colorate foarte puternic parțial
Prin procedeul muchiei metalice	177—195	Dungi în lungime ale fibrelor aplatizate
Procedeul prin duze cu aer comprimat	196	Vopsire uniformă fără deformări caracteristice

Determinarea temperaturii critice de solvire. Determinarea temperaturii critice de solvire este o metodă simplă folosită atît la fibrele poliamidice cît și la cele poliesterice și constă în stabilirea temperaturii la care fibra se dizolvă într-un timp dat.

Tehnica de lucru. Într-un pahar Berzelius cu acid sulfuric acoperit cu cîteva picături de petrol foarte pur, se introduc fibrele sintetice în formă de lanț pretensionate cu o greutate de sticlă de 0,004 g/den. Temperatura critică de solvire este temperatura la care firele supuse greutății de sticlă de 0,004 g/den se rup în 4,5 s. Pentru firele poliamidice 6, temperatura critică de solvire este de 47°C în stare nefixată și de 58°C după fixare cu apă caldă. După fixarea cu abur saturat și aer fierbinte, valorile temperaturii critice de sol-

Scanned with OKEN Scanner

vire sînt de 80°C respectiv 49,5°C. Metoda determinării temperaturii critice de solvire are avantajul rapidității, este simplă, dar nu poate folosi la compararea gradelor de fixare a firelor cu titluri diferite, de asemenea dă valori mai mici și necomparabile la firele texturate.

4.4 Metode tinctoriale

Prin fixarea cu abur saturat, afinitatea produselor din fire poliamidice față de coloranți, crește.

S-a constatat că această afinitate este cu atît mai mare, cu cît gradul de fixare este mai înaintat.

Fixarea cu aer cald nu modifică afinitatea poliamidelor față de coloranți într-o măsură simțitoare și în consecință, metoda nu este aplicabilă pentru produsele fixate cu aer cald.

Se iau probe de material și se introduc într-o soluție care conține 5 g/l colorant Kitonreinblau *V* și se mențin la temperatura de 60°C, timp de 10 minute. După vopsire, materialul se spală și se usucă. Procedeul este foarte sensibil și înregistrează diferențe mici de fixare.

Prin pregătirea unor etaloane, efectul de fixare se poate determina spectrofotometric.

Pentru identificarea degradării termice a fibrelor poliamidice se poate folosi și procedeul următor: proba de material se ține 10 minute într-o soluție ce conține 1% colorant (Cicagoblau 6 *B*) și acid acetic pînă la un *p*H=5, la temperatura de 20°C, după care se spală bine cu apă. Locurile degradate termic se vor vopsi albastru de intensitate proporțională cu mărimea degradării. Materialul nedegradat termic nu se vopsește.

Pentru fibrele poliesterice se folosește o metodă de dizolvare combinată cu teste de colorare și anume: se introduc fibrele poliesterice într-o soluție (de 0,05 g roșu sudan III dizolvat în 10 ml fenol lichefiat) la temperatura de 45°C și se menține timp de 10 minute. Cu această metodă se pot identifica diferite tipuri de fixare. Astfel materialul nefixat sau fixat cu apă fierbinte se dizolvă, materialul fixat cu abur saturat se prezintă vopsit complet, iar cel fixat cu aer fierbinte se prezintă numai cu capetele tăieturilor vopsite.

Scanned with OKEN Scanner

4.5. Metode pentru determinarea gradului mediu de polimerizare

Proprietăţile mecanice ale unei fibre depind în parte de lungimea catenei macromoleculare. Pentru fibrele poliamidice utilizabile în domeniul textil gradul de polimerizare este de 100—200.

Degradările chimice suferite de fibrele sintetice pot fi apreciate într-o măsură suficientă cu ajutorul determinării gradului mediu de polimerizare.

La determinarea masei moleculare a polimerilor înalţi, trebuie să se aibă în vedere natura polidispersă a acestora. Gradul de polidispersitate depinde de condiţiile de sinteză.

În prezent se cunosc cîteva metode de determinare a masei moleculare a compuşilor macromoleculari, destul de bine fondate din punct de vedere teoretic şi practic, dar nici una din ele nu poate fi considerată universală. Fiecare metodă avînd unele particularităţi se tinde să se folosească mai multe metode pentru determinarea masei moleculare.

Metodele pentru determinarea masei moleculare, pot fi: metode chimice bazate pe titrarea grupelor funcţionale terminale; metode fizice, bazate pe determinarea punctului de fierbere, sau a presiunii osmotice, bazate pe determinarea viscozităţii soluţiei sau bazate pe măsurarea vitezei de difuziune.

Dintre metodele cunoscute, cele mai accesibile sînt: metodele determinării grupelor funcţionale terminale şi metoda viscozimetrică.

Metode chimice bazate pe determinarea grupelor terminale. Se stabileşte numărul grupelor terminale funcţionale prin titrare, cu ajutorul unor soluţii titrate de acid clorhidric, hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu.

Tehnica de lucru. Din fiecare probă se iau cîte 3—4 g, se dizolvă în metacrezol la un raport 1 : 3, apoi se precipită prin spălare cu alcool metilic în pîlnia Büchner, sub vid. Se spală bine pînă ce poliamida se prezintă sub forma unei pulberi fină, albă şi mată. Se usucă la temperatura de 100°C pînă la masă constantă.

Din praful de poliamidă obţinut se ia o greutate de 0,3—0,5 g şi se tratează cu hidroxid de sodiu 0,01 *n*. Cantitatea de hidroxid de sodiu ce a intrat în reacţie cu grupa carboxilică, se determină prin titrarea inversă a hidroxidului de sodiu ce nu a luat parte la reacţia cu acid clorhidric.

Scanned with OKEN Scanner

În același fel se determină și conținutul de grupe aminice adică se tratează fibra poliamidică dispersată ca mai sus cu acid sulfuric sau cu acid clorhidric 0,01 n și apoi prin titrare inversă se determină cantitatea de acid ce a intrat în reacție cu grupa aminică.

Calculul rezultatelor:

$$a=2(10-b');$$

$$b=2(10-a'),$$

în care:

a este consumul de acid legat de 1 g de poliamidă, în ml;
a' — acid clorhidric 0,01 n folosit la titrare, în ml;
b — consumul de alcalii legat de 1 g de poliamidă, în ml;
b' — hidroxid de sodiu 0,01 n folosit la titrare, în ml.

Masa moleculară medie se calculează cu ajutorul formulei:

$$M=\frac{200\,000}{a+b}.$$

200 000 prezintă cantitatea de soluție 0,01 n necesară pentru neutralizarea unui gram mol de acid sau diamină bibazică, în ml.

Gradul mediu de polimerizare α se calculează împărțind masa moleculară medie la masa unui mer=113 156.

$$\alpha=\frac{M}{113\,156}.$$

Aparatura: pahar cilindric de laborator de 50 ml, trompă de vid, vas de trompă, pîlnie Büchner, pahare conice de 250 ml, biurete, fiole de cîntărire.

Reactivi: meta-cresol p.a.; alcool metilic p.a.; soluție fenolftaleină; soluție acid clorhidric 0,01 n; soluție de hidroxid de sodiu 0,01 n și hîrtie de filtru fără cenușă; apă distilată cu reacție neutră.

Metode fizice. Metoda crioscopică de determinare a masei moleculare se bazează pe scăderea prin adăugire de substanțe solubile, a punctului de congelare a solventului.

În mod analog, metoda ebulioscopică se bazează pe creșterea punctului de fierbere al soluției față de punctul de fierbere a solventului pur.

Calculul masei moleculare se face cu ajutorul formulei:

$$M=K\frac{g\cdot 1000}{g_0\,\Delta T},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

M este greutatea moleculară;
K — constantă care depinde de solventul ales (constanta crioscopică sau ebulioscopică);
g — masa substanței cercetate solvite, în g;
g_o — masa solventului, în g;
ΔT — variația punctului de fierbere sau congelare.

Variația punctului de fierbere sau de congelare ΔT este proporțională cu raportul dintre numărul particulelor solvite și numărul particulelor de soluție (solvent+substanță solvită). De aceea, cu cît este mai mare concentrația substanței cercetate, cu atît este mai mare diferența temperaturii de fierbere sau congelare. Aceasta este valabil numai pentru soluțiile ideale unde nu se produce asocierea particulelor.

Prin dizolvare, compușii macromoleculari formează soluții coloidale, în care particulele tind să se asocieze proporțional cu mărimea concentrației soluției și a lungimii catenelor. În cazul acestora, pentru obținerea de rezultate precise, determinările se fac în soluții foarte diluate, în care distanța dintre molecule este atît de mare, încît acțiunea lor reciprocă poate fi neglijată.

Practic, metoda crioscopică și metoda ebulioscopică pot fi aplicate la substanțe cu masa moleculară sub 10 000.

Metoda osmotică de determinare a masei moleculare se bazează pe considerația că dacă soluția unui polimer este separată de un solvent pur dintr-o membrană semipermeabilă (prin care moleculele de solvent pot difuza, pe cînd cele de polimer dizolvat nu pot difuza), solventul va difuza spre soluție și se va produce o creștere a volumului soluției. Rezultă o ridicare a nivelului soluției față de nivelul solventului, respectiv o contrapresiune care se opune difuziunii solventului. Presiunea care se stabilește atunci cînd aceste două forțe opuse ajung la echilibru, se numește presiune osmotică.

Înălțimea cu care se ridică nivelul soluției deasupra nivelului solventului, este foarte mică în cazul macromoleculelor, ceea ce face ca, la masă moleculară mai mare de 500 000 această metodă să nu mai poată fi aplicată.

La soluțiile ideale, între presiunea osmotică și masa moleculară există relația care rezultă din ecuația lui Van't Hoff:

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M};$$

în care:

p este presiunea osmotică, în mm apă;
c — concentrația moleculară a soluției;

R — constanta gazelor$=2{,}317 \cdot 10^5$;
T — temperatura absolută;
M — masa moleculară.

În cazul substanţelor macromoleculare trebuie să se lucreze în diluţii mai mari de 0,01 mol/mol şi atunci ecuaţia devine:

$$\frac{p'}{c} = \frac{RT}{M};$$

$$c \longrightarrow 0.$$

Procedeele de determinare a presiunii osmotice se împart în trei grupe:

— metoda statică, constînd în determinarea ridicării coloanei de soluţie după stabilirea echilibrului;

— metoda prin compensare, constînd în determinarea contrapresiunii necesare pentru compensarea curbării membranei datorită presiunii osmotice;

— metoda dinamică, prin care mărimea presiunii de compensaţie se stabileşte pe baza cîtorva determinări a vitezei de difuziune a solventului prin membrană, la diferite contrapresiuni.

În practica de laborator, pentru determinarea presiunii osmotice se întrebuinţează diferite osmometre.

Aceasta constă dintr-o celulă cu diametrul de 3—4 cm, cu volum de 10—15 ml, care se montează pe o placă prevăzută cu o serie de orificii cu diametrul de 1 mm. Pe această placă se fixează membrana semipermeabilă.

Se umple celula cu soluţia de polimer în solvent şi se închide cu un dop, care este prevăzut cu un orificiu şi în care este introdus un capilar. Prin închiderea celulei cu dopul, soluţia se ridică în tubul capilar la înălţimea h.

Celula cu tubul capilar se aşază într-un vas cu solvent curat.

Membrana fiind semipermeabilă, prin porii ei putînd să difuzeze moleculele mici ale solventului, în timp ce moleculele polimerului sînt oprite între cele două feţe ale membranei, se creează o diferenţă de potenţial osmotic, pentru anularea căreia o parte din soluţia din vasul exterior care are acelaşi nivel ca solventul din celulă, va pătrunde în interiorul celulei, pînă în momentul cînd presiunea de pătrundere va fi egală cu creşterea coloanei barometrice din capilar.

În momentul cînd presiunea de difuziune va fi egală cu contrapresiunea coloanei de lichid, sistemul ajunge la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se notează cu h înălţimea coloanei de lichid în capilar, după stabilirea echilibrului, cu d_s — densitatea soluţiei, presiunea, în atmosfere, va fi:

$$p = \frac{(h_i - h)\, d_s}{1033},$$

în care:

h_i este înălţimea finală a coloanei în capilar, în mm;
h — înălţimea iniţială, în mm;
d_s — densitatea soluţiei.

Pentru polimeri se întrebuinţează membrane de celofan tratate cu soluţie de clorură de zinc, urmată de spălare cu acid clorhidric şi apă. Înainte de întrebuinţare se îndepărtează apa din pori cu alcool etilic şi apoi cu solventul în care se dizolvă fibra sintetică respectivă.

Metoda viscozimetrică. Determinarea masei moleculare prin metoda viscozimetrică se bazează pe legea formulată de Staudinger: viscozitatea specifică a unor soluţii de polimeri liniari de concentraţii egale este direct proporţională cu masa lor moleculară.

$$\eta_{sp} = k_m \cdot M.$$

Faţă de celelalte metode, metoda viscozimetrică prezintă avantajul că poate fi efectuată mult mai rapid şi cu o aparatură destul de simplă.

În cele ce urmează se vor indica metodele de analiză pentru determinarea masei moleculare, respectiv a gradului mediu de polimerizare la fibre şi fire poliamidice, poliacrilnitrilice, prin dizolvarea lor în solvenţi corespunzători.

Determinarea gradului mediu de polimerizare pe cale viscozimetrică. La fibrele poliamidice această determinare se face prin dizolvarea lor în metacresol, acid sulfuric, acid formic. La soluţiile astfel obţinute, se fac măsurări ale viscozităţii.

În determinarea bazată pe dizolvare în meta-crezol se pregăteşte o soluţie de 5 g/l poliamidă în metacresol, se introduce în viscozimetrul calibrat şi se măsoară cu ajutorul unui cronometru, timpul de curgere. Se alege viscozimetrul astfel ca timpul de curgere să fie între 50—300 s.

În timpul determinărilor, viscozimetrul se ţine într-un termostat care asigură o temperatură constantă de $20 \pm 0{,}1$°C.

Se fac două determinări pentru fiecare probă.

La fiecare soluţie se determină densitatea cu ajutorul picnometrului.

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitatea η se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\eta = k \cdot d \cdot r,$$

în care:

k — constanta viscozimetrului;
d — densitatea soluţiei;
r — timpul de curgere, în s.

Viscozitatea specifică η_{sp} se calculează cu ajutorul formulei:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

în care:

η este viscozitatea soluţiei;
η_0 — viscozitatea dizolvantului (meta-cresol).

Masa moleculară se calculează după ecuaţia lui Staudinger:

$$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot k_n} \cdot 16{,}1,$$

în care:

η_{sp} este viscozitatea specifică;
k_n — o constantă ($1{,}2 \cdot 10^{-4}$ pentru poliamide);
c — concentraţia, g/l;
16,1 — masa moleculară medie a unei unităţi structurale din catena poliamidică.

Aparatură şi reactivi: viscozimetrul Ostwald sau Übbelhode, picnometrul 25 ml, pahare conice 200 ml, cronometru, termostat şi meta-cresol.

Pentru determinarea gradului mediu de polimerizare la fibrele poliamidice prin solubilizare în acid sulfuric 40% se introduce proba de analizat într-un aparat de extracţie Soxhlet.

După extracţie cu eter etilic, materialul este mărunţit în bucăţi de dimensiunile 0,5×0,5 cm, care se introduc într-un balon de sticlă ermetic închis. La o cantitate mică de material se determină în prealabil umiditatea prin uscare în etuvă.

Într-un flacon conic cu dop rodat cu capacitatea de 100 ml, se introduce o cantitate de material astfel pregătit, avînd masa de 0,25 g. În flacon se toarnă dintr-o biuretă gradată, o cantitate de 50 ml soluţie de acid sulfuric 40%, se astupă flaconul şi se agită pînă la completa dizolvare a materialului. Se determină viscozitatea soluţiei cu ajutorul unui viscozimetru Ostwald sau Übbelhode, la temperatura de 20°C, luîndu-se media a 5 determinări.

Se mai efectuează apoi măsurarea viscozităţii la soluţia de acid sulfuric 40%, fără material. Efectuînd raportul timpilor de curgere

Scanned with OKEN Scanner

a soluției cu material și a solventului fără material, se obține viscozitatea relativă.

Pentru obținerea viscozității intrinsece, se utilizează relația:

$$\eta = \frac{6}{C}\left(\sqrt[6]{\eta_{rel}-1},\right)$$

în care C este concentrația soluției de polimer, căreia i se măsoară viscozitatea, exprimată în g/l.

Valoarea viscozității relative se determină cu relația:

$$\eta_{rel} = \frac{t_1 - t_0}{t_0},$$

în care:

t_1 este timpul de curgere a soluției de polimer, în s;

t_o — timpul de curgere a soluției de acid sulfuric 40% fără material, în s.

Gradul mediu de polimerizare va fi dat de relația:

$$P = 1 \cdot 210\ (\eta)^{1,961}$$

De obicei în lucrările de laborator zilnice se utilizează numai valoarea viscozității relative, pentru a se evita introducerea erorilor de calcul.

Pentru determinarea gradului mediu de polimerizare la fibrele poliamidice prin solubilizare în acid formic 85%, mostra de material pentru probe este curățată de substanțe străine însoțitoare, prin spălare cu apă și agent auxiliar neionic, prin extracție cu eter, și apoi cu alcool etilic, se usucă la temperatura de 40—50°C.

Pentru determinare se iau 0,1—0,5 g material și se introduc într-un flacon de sticlă de 100 ml. Concomitent se determină umiditatea pe o probă separată, la temperatura de (100±5)°C. Se toarnă în flacon, din biuretă, 70 ml acid formic chimic pur de 85%. Se agită flaconul la agitator prin răsturnare, pînă la solubilizare, se completează cu 30 ml acid formic și se continuă pînă la obținerea unei soluții omogene.

După obținerea soluției se efectuează măsurarea viscozității la un viscozimetru Ostwald sau Übbelhode luîndu-se media a 3 determinări. Se măsoară viscozitatea acidului formic pur. Raportul timpilor de curgere obținuți, reprezintă valoarea viscozității relative.

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_0} \text{ de unde } \eta = \frac{3}{2C} \cdot \sqrt[3]{\eta_{rel}^{-1}},$$

în care C este concentrația fibrelor poliamidice, în g, la 100 ml soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul mediu de polimerizare se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\log \cdot N = 1{,}42 \log \eta + 4{,}65.$$

Valoarea gradului mediu de polimerizare (*GMP*) este dată de relaţia:

$$GMP = \frac{N}{7} \cdot$$

Determinarea gradului mediu de polimerizare la fibrele poliacrilnitrilice. Această determinare se face prin solubilizare în dimetil-formamidă.

Proba de material pentru dizolvare este curăţată de substanţele însoţitoare prin extracţie în aparatul Soxhlet, cu eter de petrol. Se cîntăreşte materialul la balanţa analitică (0,5 g) se introduce într-un balon cotat de 100 ml şi se adaugă 50 ml dimetil-formamidă chimic pură. Se încălzeşte balonul pe baia de apă la fierbere pînă cînd se dizolvă fibra, apoi se răceşte la temperatura de 20°C şi se completează la semn, cu restul de solvent.

Viscozitatea soluţiei obţinute se măsoară cu ajutorul unui viscozimetru Ostwald sau Übbelhode, la temperatura de (20±0,1)°C.

Se măsoară în prealabil şi viscozitatea solventului pur.

Cu valorile obţinute pentru timpii de curgere, se determină viscozitatea relativă şi specifică conform relaţiilor:

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_0};$$

$$\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1;$$

$$\eta = \frac{\sqrt{1 + 1{,}2 \cdot \eta_{sp}} - 1}{0{,}6\, c},$$

în care c este concentraţia în g/100 ml soluţie.

$$M_n = \sqrt[0{,}66]{\frac{\eta \cdot 10^3}{2{,}50}}; \qquad GMP = \frac{M_n}{53},$$

în care M_n este masa moleculară.

Este important ca mărimea capilarului să fie astfel aleasă, încît timpul de curgere al soluţiei să fie cuprins între 50 şi 300 s.

Se execută de obicei media a 5 determinări, a căror diferenţă valorică să nu depăşească 0,5 s.

Practic se utilizează viscozimetrul Übbelhode cu capilara I.

Determinarea gradului mediu de polimerizare la fibrele poliesterice. Această determinare se face după solubilizarea fibrelor în amestec fenol-tetracloretan 1 : 1 sau în meta-cresol.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea gradului mediu de polimerizare la fibrele poliesterice prin dizolvarea lor în amestec de fenol-tetracloretan 1 : 1 se face analog procedeului descris la fibrele poliacrilnitrilice.

Pentru acest solvent formulele de calcul a GMP sînt:

$$\eta_{rel} = \frac{t_1}{t_0}\ ;\ \eta_{spec} = \eta_{rel} - 1;$$

$$\eta = \frac{\sqrt{1 + 1{,}4\ \eta_{sp}} - 1}{0{,}7\ c}\ ;$$

$$M_n = \sqrt[0{,}86]{\frac{\eta \cdot 10^4}{1{,}27}}\ ;$$

$$GMP = \frac{M_n}{192},$$

în care M_n este masa moleculară.

În lipsă de tetracloretan (p.f. 131°C) se poate utiliza tetraclorură de carbon. Deoarece aceasta are punctul de fierbere 76,6°C, se va lucra cu precauţie.

Dizolvarea fibrelor se efectuează într-un balon de 250 ml prevăzut cu un refrigerent ascendent. La dizolvare se utilizează 50 ml solvent. După dizolvare, se răceşte la temperatura de 20°C, se goleşte conţinutul balonului într-un balon cotat de 100 ml, se completează la 100 ml cu solvent, cu care dealtfel se face spălarea balonului de 250 ml. Operaţia de dizolvare se face repede şi îngrijit, pentru a nu avea pierderi de tetraclorură de carbon prin evaporare. În caz de pierderi, nu se pot utiliza relaţiile de mai sus, dar se compară viscozităţile relative între ele.

Determinarea gradului mediu de polimerizare la fibre poliesterice prin dizolvare în meta-cresol se face după extracţia probei la un aparat Soxhlet, cu eter de petrol. Se repetă apoi extracţia pe acelaşi aparat, utilizînd în loc de eter de petrol, alcool etilic. După extracţie, materialul este tăiat în bucăţi, avînd dimensiunile 0,5 × × 0,5 cm, care se introduc într-un balon de sticlă ermetic închis. Unei cantităţi mici de material i se determină umiditatea la etuvă.

Într-un flacon conic cu dop rodat, avînd capacitatea de 100 ml, se introduce o cantitate de 0,25 g material astfel pregătit, încît să fie calculat la materialul absolut uscat. În flacon se toarnă dintr-o biuretă gradată 50 ml meta-cresol p.a., se astupă flaconul, apoi se încălzeşte cu precauţie pînă cînd se dizolvă. Din timp în timp, se scoate dopul de sticlă pentru a se evita suprapresiunile datorită dilatării aerului.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de dizolvare a poliesterului în meta-cresol este de 90—95°C. După dizolvare soluţia se răceşte la temperatura de 20°C şi se măsoară viscozitatea la un viscozimetru Ostwald sau Übbelhode.

Se măsoară viscozitatea meta-cresolului pur, fără polimer şi din raportul timpilor de curgere se determină valoarea viscozităţii relative.

Gradul mediu de polimerizare nu se poate calcula.

Scăderile datorite eventualelor degradări se raportează la valoarea viscozităţii relative.

5. Utilizarea masei moleculare ca indice de calitate

Introducerea unui nou procedeu tehnologic, conducerea judicioasă implică eficacitate maximă a efectului respectiv în condiţiile degradării minime ale fibrei, deci obţinerea unor produse cu indici de calitate superiori.

Masa moleculară poate fi utilizată ca parametru industrial, ca indice de calitate şi permite să caracterizeze valoarea de utilizare a fibrelor textile.

Principiul general de aplicare în industria textilă, a determinărilor de masă moleculară se bazează pe relaţiile de multe ori verificate, între proprietăţile mecanice ale produselor textile şi masa moleculară medie a fibrelor, respectiv gradul mediu de polimerizare. Totuşi, deoarece calităţile mecanice ale unui produs textil nu depind numai de însuşirile fibrei ci şi de structura (geometria) produsului, folosirea ca indice de control al fabricaţiei, a masei moleculare, este utilă în sensul unei juste corelări cu proprietăţile mecanice ale produsului, în măsura în care se urmăreşte variaţia masei moleculare de la materia primă pînă la produsul finit.

După caz acest parametru poate fi raportat la o scară de calitate pentru controlul materiei prime sau al produselor finite sau poate servi la stabilirea cauzelor de degradare accidentală.

Determinarea masei moleculare poate fi utilizată pentru:

— evaluarea vitezei de degradare chimică;
— evaluarea stării de degradare chimică;
— evaluarea practică a duratei de uzură a materialelor textile.

Scanned with OKEN Scanner

5.1. Evaluarea vitezei de degradare chimică

Cînd îmbătrînirea unui material textil depinde de timp, evaluarea masei moleculare în funcţie de acest factor permite evaluarea vitezei de degradare. Acesta poate fi definit prin numărul de sciziuni macromoleculare intervenite în unitatea de timp, număr care poate fi calculat plecînd de la funcţia inversă a masei moleculare sau a gradului mediu de polimerizare. De exemplu în cazul celulozei, indicele, gradul mediu de polimerizare fiind în raport direct cu lungimea macromoleculelor, numărul de scindări suportate de macromolecula iniţială pentru a face să treacă acest indice de la o valoare iniţială GP_i la o valoare finală GP_n, este dat de relaţia:

$$n=\left[\frac{GP_i}{GP_n}-1\right]=\frac{GP_i-GP_n}{GP_n}=\Delta_{GP}.$$

Acest factor pe care noi l-am simbolizat prin Δ_{GP}, va varia în funcţie de timp după o lege reprezentată grafic de o curbă de variaţie a cărei derivată va corespunde cu viteza de degradare.

Experienţa arată că în cazul fibrelor celulozice, această viteză este constantă, ceea ce corespunde unei variaţii hiperbolice a indicelui GP în funcţie de timp. Studiul curbei de variaţie a Δ_{GP} în funcţie de timp permite explicarea cineticii chimice a fenomenelor şi atunci este posibil de a compara agresivitatea proceselor industriale. Această metodă poate fi aplicată pentru cercetarea degradării chimice a celulozei de către numeroşi agenţi ca: oxidanţi, acizi, baze, căldură, lumină. Cînd metoda de măsurare dă direct numărul extremităţilor moleculare, ca dozarea grupelor terminale, numărul de scindări intervenite între două momente t_1 şi t_2 a unei degradări este egală cu diferenţa între rezultatul celor două dozări, sau jumătate dacă extremităţile moleculare formate în reacţie sînt identice. Acest număr este în raport cu Δ_{GP} calculat plecînd de la măsurători viscozimetrice. Această metodă poate fi aplicată d.e. la studiul vitezei de degradare chimică a fibrelor de poliamide.

Curba variaţiei fluidităţii în funcţie de timp permite evaluarea vitezei de degradare şi poate fi utilizată în controlul industrial.

5.2. Evaluarea stării de degradare chimică a unui produs textil

Există obişnuinţa foarte răspîndită care constă în evaluarea mărimii unei degradări chimice prin procente de diminuare a indicelui grad mediu de polimerizare în raport cu valoarea sa iniţială.

Scanned with OKEN Scanner

Acest punct de vedere se manifestă eronat dacă se dorește să se deducă din acest număr mărimea degradării mecanice. Indicele grad mediu de polimerizare care reprezintă două stări succesive ale unui articol textil nu poate fi în relație directă cu rezistența mecanică a acestuia. În absența unei degradări mecanice (prin abraziune) experiența arată că rezistența mecanică a unui articol R variază în funcție de gradul mediu de polimerizare GP după ecuația:

$$\log R = a - \frac{b}{GP}$$

care poate fi simplificată după ecuația propusă de Staudinger:

$$R = a - \frac{b}{GP}.$$

Rezultă că pierderea rezistenței mecanice provocată de o degradare chimică nu se măsoară prin variația gradului mediu de polimerizare ci din contră printr-un factor legat de inversul acestui parametru. În domeniul fibrelor celulozice există experiențe suficiente în legătură cu încercările practice care permit folosirea fenomenului de scădere a gradului mediu de polimerizare prin influențe chimice ca măsură pentru determinarea limitei valorii de utilizare. Afară de aceasta se reușește a se compara cu ajutorul factorului S — după Eisenhut, degradările intervenite, independent de valoarea gradului mediu de polimerizare inițial. După Eisenhut, scăderea GMP are loc în funcție de timp, după o curbă hiperbolică, ceea ce i-a permis să calculeze pentru reducerea GMP, un factor de degradare S legat de GMP-ul inițial și GMP-ul final, după formula:

$$S = \frac{\log\left(\frac{2000}{P_{tx}} - \frac{2000}{P_x} + 1\right)}{\log \cdot 2},$$

în care:

P_{tx} este gradul mediu de polimerizare al bumbacului, netratat;
P_x — gradul mediu de polimerizare al bumbacului, după tratare.

De exemplu, pentru aprecierea albirii, pot servi ca puncte indicatoare valorile:

S=0—0,4 — procedeul de albire este bun;
S=0—0,7 — procedeul de albire este admisibil, însă e nevoie de corectare;
S=peste 0,7 — procedeul de albire este neadmisibil.

Scanned with OKEN Scanner

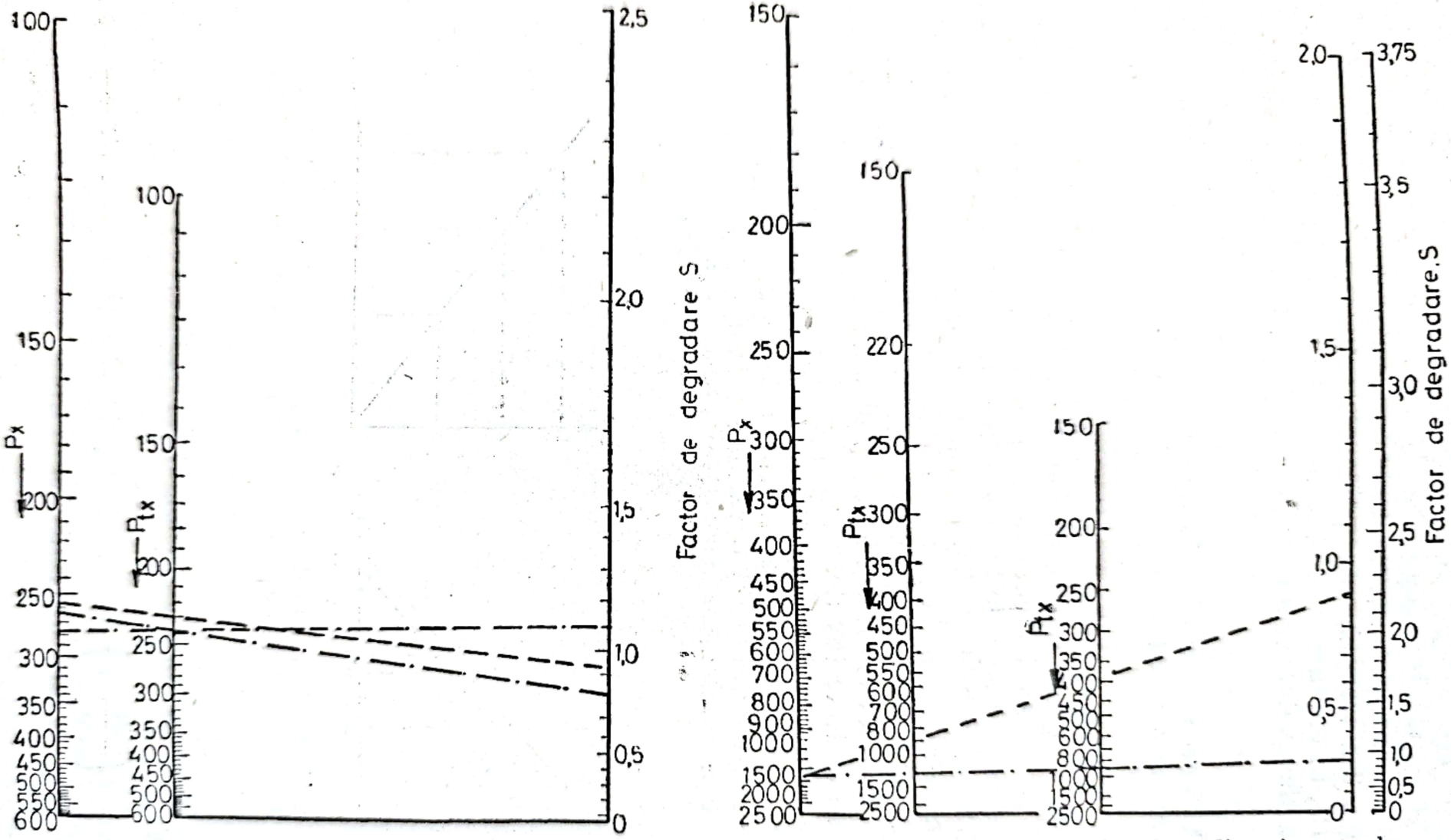


Fig. 96. Nonograma pentru determinarea factorului de degradare: *Ptx* — gradul mediu de polimerizare a bumbacului; *Px* — gradul mediu de polimerizare al bumbacului tratat.

Scanned with OKEN Scanner

O simplificare a determinării valorii S a dat-o H. Vetter sub formă de nomogramă, din care se pot citi factorii de degradare S de pe a 3-a treaptă, prin prelungirea liniilor de legătură a valorii P_α și P_{tx}, însemnate pe 2 coordonate. În fig. 96 este dată nomograma pentru determinarea factorului de degradare după H. Vetter.

5.3. Evaluarea practică a duratei de uzură a materialelor textile

Pentru fibrele celulozice naturale s-au putut stabili experimental criteriile de uzură totală, în funcție de masa moleculară sau a corolarului său gradul mediu de polimerizare. În cazul celorlalte fibre este necesar să se stabilească pentru fiecare caz particular o curbă care să reprezinte variația proprietăților mecanice în funcție de masa moleculară în condițiile fiecărui tip de uzură. Fibrele celulozice prezintă proprietăți particulare care permit generalizarea unei metode de previziune a duratei probabile de utilizare la numeroase tipuri de articole textile.

Această proprietate poate fi enunțată astfel: cînd un articol textil din fibre celulozice naturale este supus unui proces de degradare chimică antrenează o variație a indicelui grad mediu de polimerizare a celulozei constitutive; diferența între rezistența mecanică măsurată în stare umedă și în stare uscată scade proporțional cu numărul de ruperi ale catenei macromoleculare (măsurată prin factorul $\left(\frac{GPi}{GPn}-1\right)$. Desemnînd prin Rm și Rs rezistența în stare

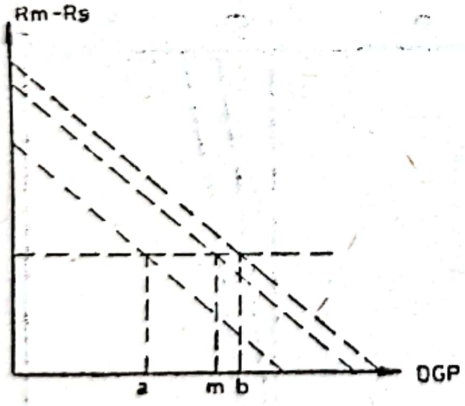


Fig. 97. Curba de evaluare practică a duratei de uzură.

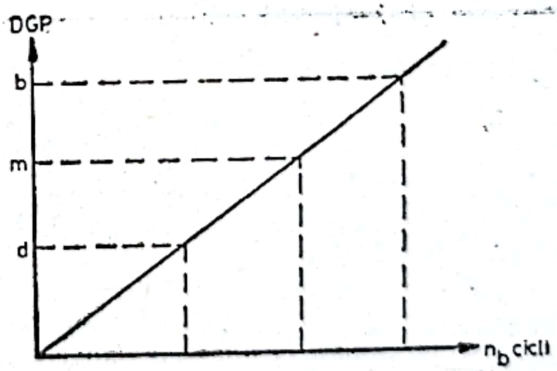


Fig. 98. Curba de variație a degradării în funcție de timp.

umedă și stare uscată, prin Δ_{GP} factorul $\frac{GPi}{GPn} - 1$, legea corelației va lua forma:

$$(Rm - Rs) = A - K \cdot \Delta_{GP}.$$

Metoda de control constă atunci a determina, pentru un articol textil considerat, indicele GP, pentru care $Rm - Rs = 0$, aducîndu-l în diferite stări de degradare chimică și construind curba de corelație citată mai sus. Se obține astfel o diagramă ca cea din fig. 97.

Punctele experimentale se înscriu între 2 paralele care taie ordonata 0 în două puncte ale abscisei a și b, și care corespund limitelor inferioare și superioare a indicelui GP pentru care corespunde inversul uscat/umed.

Prin urmare curba de variație a lui Δ_{GP} în funcție de timp, este stabil supunînd articolului textil la cicluri de degradare care să reproducă condițiile presupuse de utilizare practică (fig. 98).

m corespunde la numărul mediu de utilizare a articolului textil pînă la uzură, a și b fiind respectiv cel mai mic și cel mai mare număr de utilizare înainte de uzură.

5.4. Masa moleculară — indice de calitate

Utilizarea măsurării masei moleculare ca indice de calitate este din ce în ce mai mult folosită azi în practica industrială. O primă încercare de a se stabili un parametru industrial care pe baza masei moleculare, deci și a gradului mediu de polimerizare să caracterizeze valoarea de utilizare a materialelor din bumbac este formula dată de Eisenhut care definește factorul de degradare „S“. Acest factor este util pentru urmărirea, d.e. a influenței unui procedeu tehnologic asupra fibrelor. Mai recent a fost propusă o nouă corelație între însușirile mecanice ale materialelor textile din bumbac și gradul mediu de polimerizare. Se pleacă de la faptul că pentru fibrele celulozice naturale sarcina de rupere este mai mare în stare umedă decît în stare uscată și tocmai această diferență a fost corelată cu scăderea gradului de polimerizare. Dacă se notează Rs sarcina de rupere în stare uscată și Rm sarcina de rupere în stare umedă, diferența $Rm - Rs = \Delta R$ va fi cu atît mai mică cu cît materialul a suferit o degradare chimică mai avansată. Pentru $\Delta R = 0$ s-a constatat că gradul de polimerizare este de cca 600 ceea ce

Scanned with OKEN Scanner

precum se știe corespunde unui material textil practic degradat. În baza corelației stabilite se propune următoarea clasificare a valorii de utilizare a unui material textil din bumbac:

$\frac{GP}{600} > 2$ valoarea de utilizare este satisfăcătoare;

$\frac{GP}{600} = 1 \ldots 2$ valoarea de utilizare este dubioasă și se va recurge la alte criterii de apreciere;

$\frac{GP}{600} < 1$ materialul respectiv nu mai este utilizabil.

Pentru articolele textile din in s-a calculat $\left(\frac{GP}{600} - 1\right)$ în baza căruia s-a întocmit o scară de calitate:

$\frac{\Delta P}{600} - 1$	Valoarea probabilă de utilizare
Superioară 2	Foarte bună
1 . . . 2	Bună
1 . . . 0,5	Variabilă
0,5 . . . 0	Foarte mediocră
inferior 0	Nulă

În domeniul expertizei, în controlul proceselor de fabricație, măsurarea masei moleculare constituie un prețios indice de calitate.

Variația masei moleculare a fibrelor constituie cel mai sigur diagnostic pentru degradarea chimică fiind provocată de o pierdere a proprietăților mecanice. Dacă o degradare mecanică a fost diagnosticată prin măsurarea proprietăților corespondente, determinarea masei moleculare sau a indicelui *GP* permite discriminarea cauzei mecanice sau chimice.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Alexeev, V. *Analyse qualitative. 2e édition, vue.* Editions MIR, Moscova, 1970.
2. Armeanu, V., Bucurenciu, Gh., Vlănţoiu, Gh. *Chimie analitică Vol. I şi II.* EDP, Bucureşti, 1962.
3. Armstrong, A. Jr. and Rutherford, H. A. *Aplications of radioisotopes and activation analysis to textile materials and processes.* Report Written 1962, North Carolina.
4. Andreicovici, Gh. *Metode de analiză şi identificare a fibrelor polinitrilacrilice şi poliesterice.* Industria Textilă, 13, nr. 1, ian. 1962, p. 40—43.
5. Bănăţeanu, I.,Căluşaru, A., Slabu, Z. *Metode fizico-chimice de analiză.* Bucureşti, Editura Tehnică, 1961.
6. Benisek, L. *Polarographische Bestimung von Tyrosin in der Wolle.* Faserforschung und Textiltechnik, 12, nr. 2, febr. 1961, p. 74—79.
7. Ceauşescu, D. *Tratarea statistică a datelor chimico-analitice.* Editura Tehnică, Bucureşti, 1973.
8. Derminot, J. şi Baures, M. *Identification par chromatographie et electrophorèse sur papier des polyamides 6,6.6 et 11.* Bulletin de l'Institut Textile de France, 17, nr. 106, mai-iun. 1963, p. 587—593.
9. Dordea, R. şi Niţu, C. *Aparate şi metode de măsură şi control.* EDP, Bucureşti, 1969.
10. Dragnea, A. S. *Metode moderne de analize fizice şi chimice utilizate în industria textilă.* Industria Textilă, Nr. 7, iulie, 1963, p. 320—324.
11. Dragnea, A. S. *Metode moderne de analiză pentru recepţia lînii brute.* Industria Textilă, nr. 3, martie, 1973, p. 137—143.
12. Dragnea, A. S. *Cercetări privind procedee obiective de măsurare a calităţii materiilor prime textile.* Industria Textilă, nr. 11, noiembrie, 1978, p. 457—460.
13. Gălăţeanu, I. *Radiochimia aplicată.* Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1976.
14. Grindea, M. *Tehnologia Chimică Textilă.* Bucureşti, Editura Tehnică, 1960.
15. Ionescu Muscel, I. *Fibre textile.* Bucureşti, Editura Tehnică, 1960.
16. Kiger, J. *Les examens courants des fibres, fils, tissus.* Paris, Editions de l'Industrie Textile, 1960.
17. Koch, R. C., *Activation Analysis Handbook.* Academic Press, Inc. New York and London, 1960.
18. Liteanu, C. *Chimie analitică cantitativă,* ed. 5. Bucureşti, Editura Tehnică, 1969.

Scanned with OKEN Scanner

19. Maracovici, C. Gh. *Manual de chimie analitică cantitativă.* București, Editura Tehnică, 1956.
20. Merck, E. A., Darmstadt, A. G. *Chemisch — technische. Untersuchungsmethoden.* Weinheim Verlag Chemie, G.m.b.H., 1961.
21. Miro, P., Dominguez, J. *Dosage de la lanthionine dans les hidrolisats de laine.* Bulletin de l'Institut Textile de France, 18, nr. 115, nov.-dec. 1964, p. 953—965.
22. Nenițescu, C. D. *Chimie generală.* EDP, București, 1972.
23. Popa, Gr., Paralescu, I. A. *Chimie analitică.* EDP, București, Editura Tehnică, 1977.
24. Pelloni-Tamaș, V., Iohan, F. *Cromatografia în strat subțire.* Editura Tehnică, București, 1971.
25. Pinta, M. *Spectrometrie d'absorbtion atomique, Masson et Cie.* Editeurs, Paris, 1971, Vol. I și II.
26. Piringer, O., Tătaru, E. *Cromatografia în fază gazoasă.* Editura Tehnică, București, 1969.
27. Pogany, I., Banciu, M. *Metode fizice în chimic organică.* Editura Științifică, București, 1972.
28. Ripan, R., Popper, E., Liteanu, C. *Chimie analitică calitativă. Semimicroanaliză.* Editura Tehnică, București, 1957.
29. Stanciu Stoian, E. *Utilizarea izotopilor radioactivi în industria textilă.* București, Editura tehnică, 1975.
30. Sommer, H. *Handbuch der Werkstoffprüfung, vol. V.* Die Prüfung der Textilien. Berlin, Springer Verlag, 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: ing. **CONSTANȚA TECIU**
Tehnoredactor: **ELENA GERU**
Coperta: **TEODORA DOXAN**

Bun de tipar: 22.10.1980. Coli de tipar: 20,75.
Planșe: 2. C.Z. 543/545:677.

Tiparul executat sub comanda nr. 264,
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana",
Oradea, str. Moscovei nr. 5.
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner